

Messung gasförmiger Luftverun- reinigungen durch Absorption von Laserlicht im infraroten Spektralbereich

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Alfred Tönnißen
aus Krefeld

Im Dezember 1977

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554611_0016

Messung gasförmiger Luftverun- reinigungen durch Absorption von Laserlicht im infraroten Spektralbereich

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Alfred Tönnißen
aus Krefeld

im Dezember 1977



Erster Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Walther

Zweiter Berichterstatter:

Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung:

28. Febr. 1978

Bei der Überwachung und Messung von Luftverschmutzungen gewinnen Methoden zur Bestimmung gasförmiger Luftbestandteile zunehmendes Interesse. Insbesondere ist es wichtig, große Entfernungsbereiche zu erfassen, um z. B. die Emittenten zu überwachen oder Aussagen über atmosphärische Folgevorgänge zu erhalten. Diesen Erfordernissen können optische Fernmeßmethoden zum Teil gerecht werden. Bei diesen Verfahren spielen solche eine Rolle, die die Raman-Streuung, Fluoreszenz oder Absorption einer Verunreinigung ausnutzen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendbarkeit der Laserabsorptionsmethode zur Messung von Luftverunreinigungen im infraroten Spektralgebiet untersucht und demonstriert. Diese Methode ist bisher im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich unter Verwendung abstimmbarer Laser erfolgreich eingesetzt worden. Für einen gleichzeitigen Nachweis mehrerer Komponenten bietet sich jedoch der nahe und mittlere infrarote Spektralbereich an, in dem eine Vielzahl von molekularen Rotations-Vibrations-Übergängen liegt. Die Verwendung kontinuierlich abstimmbarer Laser ist hier nicht unbedingt erforderlich, denn es stellte sich heraus, daß mit Hilfe von leistungsstarken, leicht handhabbaren Festfrequenzlasern viele der relevanten Luftverunreinigungen nachweisbar werden, da aufgrund der Breite der Absorptionslinien unter atmosphärischen Bedingungen viele Koinzidenzen zwischen Laser- und Absorptionslinien vorhanden sind. In der vorliegenden Arbeit wurden solche Koinzidenzen mit den Absorptionslinien wesentlicher Luftverunreinigungen untersucht. Dabei wurden insbesondere die Linien des CO-, HF- und DF-Lasers betrachtet. Mit Hilfe der gemessenen Absorptionsquerschnitte werden die Nachweisgrenzen angegeben; diese liegen im ppm- bis ppb-Bereich, so daß die Empfindlichkeit

ausreicht, um neben Emissionsgrenzwerten auch Immissionsgrenzwerte zu überwachen.

Die Anwendbarkeit der Absorptionsmethode mit Festfrequenzlasern im infraroten Spektralbereich wurde in Messungen an der Abluft einer Aluminiumhütte nachgewiesen. Es gelang der gleichzeitige Nachweis der gasförmigen Luftkomponenten Kohlendioxid, Wasser und Fluorwasserstoff. Bei Fluorwasserstoff konnten Konzentrationen von weit unter 1 ppm gemessen werden; insbesondere wurden Kurzzeitschwankungen im Minutenbereich, die von chemischen Meßmethoden nicht aufgelöst werden können, deutlich sichtbar.

Vergleichsmessungen zwischen dem Laserverfahren und zwei chemischen Untersuchungen zeigen im wesentlichen Übereinstimmung. Die geringe Diskrepanz kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, daß das chemische Verfahren alle hydrolysierbaren Fluorverbindungen, die Absorptionsmethode jedoch nur den gasförmigen monomolekularen freien Fluorwasserstoff nachweist.

Die Messungen der Fluorwasserstoffkonzentration haben in einem speziellen Fall die Einsetzbarkeit des Laserabsorptionsverfahrens im infraroten Spektralbereich unter Verwendung von Festfrequenzlasern zur Bestimmung von Luftverunreinigungen erfolgreich nachgewiesen. Dabei konnte die Überlegenheit des Laserabsorptionsverfahrens gegenüber konventionellen Techniken in Bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit demonstriert werden.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Inhaltsverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Überblick über optische Fernmeßmethoden zur Bestimmung von Luftverunreinigungen	3
3. Grundlagen der Absorptionsmethode	8
3.1. Theoretische Grundlagen	8
3.2. Absorption durch natürliche Luftbestandteile	17
3.3. Verfügbare Laserlichtquellen	22
4. Koinzidenzen der Absorptionslinien von Luftverunreinigungen mit Emissionslinien von Festfrequenzlasern	26
4.1. Apparativer Aufbau zur Messung von Absorptionsquerschnitten mit einem gepulsten TEA-Laser	26
4.2. Absorptionsquerschnitte von Luftverunreinigungen und daraus resultierende Nachweisempfindlichkeiten	28
5. Anwendung des Absorptionsverfahrens auf die Bestimmung von Fluorwasserstoff	33
5.1. Absorptionsquerschnitte von H_2O , CO_2 und HF	34
5.2. Messungen an der Abluft einer Aluminiumhütte	40
5.2.1. Prozesse bei der Aluminium-Elektrolyse	40
5.2.2. Apparativer Aufbau zur Messung der HF -Konzentration am Luftaustritt der Ofenhalle	42
5.3. Ergebnisse der Feldmessungen	46
5.3.1. Messungen am freien Querschnitt	46
5.3.2. Vergleich mit Messungen nach naßchemischen Verfahren	52

6.	Ausblick	60
6.1.	Apparative Verbesserungen	60
6.2.	Anwendungserweiterungen	63

Anhang

	Der kontinuierliche HF-Laser	66
a)	Prinzip	66
b)	Aufbau	67
c)	Eigenschaften des Lasers	70
d)	Betrieb als DF- und HCl-Laser	71
	Literaturverzeichnis	75
	Verzeichnis der Abbildungen	79
	Verzeichnis der Tabellen	82

1. Einleitung

Mit den steigenden Umweltbelastungen durch Industrie, Haushalte und Kraftfahrzeuge wird eine Überwachung der Verschmutzung von Luft, Wasser und Boden immer notwendiger. Im Bereich der Luftreinhaltung benötigt man Kenntnisse über die Konzentrationen der Luftbestandteile - sowohl der natürlichen Komponenten als auch der Luftverunreinigungen. Bei den Spurenstoffen der Atmosphäre, die in direkt schädigender Weise auf Menschen, Tiere und Pflanzen einwirken, ist die Notwendigkeit offenkundig; ebenso wesentlich sind jedoch auch die Konzentrationen der natürlichen Bestandteile in der Atmosphäre; Änderungen können zu negativen Folgen z. B. für Klima und Gesundheit führen. So steigt z. B. seit Beginn der Industrialisierung der Kohlendioxidgehalt der Luft stetig. Wegen der dadurch erhöhten Absorption der Infrarotstrahlung in der Atmosphäre müssen Einflüsse auf das globale Klima erwartet werden. Weiterhin gewinnen primär unschädliche Spurenstoffe zunehmend an Bedeutung: z. B. könnte eine Gefahr durch Freone (als Treibmittel in Sprühdosen verwendet) entstehen, falls mit dem Abbau des Ozongürtels in der Stratosphäre die Absorption der biologisch schädlichen Ultraviolett-Strahlung nachläßt.

Die genaue Kenntnis der Konzentrationen der Luftbestandteile dient als Grundlage für Modellrechnungen von Vorgängen in der Atmosphäre, wie z. B. Transportmechanismen, chemischen Reaktionen oder klimatischen Prozessen; sie ist darüberhinaus eine wesentliche Voraussetzung für Prognosen und daraus resultierende gesetzgeberische Maßnahmen und daher letztlich Grundlage für die Erhaltung der Lebensqualität.

Bei den Meßmethoden zur Konzentrationsbestimmung gewinnen vor allem Fernmeßverfahren an Bedeutung, da mit ihnen großflächige Verteilungen erfaßt werden können. Hier sind optische Methoden vorherrschend. In den letzten Jahren konnten insbesondere durch den Einsatz von Lasern große Fortschritte erzielt werden. Die geringe Divergenz des Lasers ermöglicht Messungen über große Entfernungen; die Abstimmbarkeit und Schmalbandigkeit einiger Laser läßt stoffspezifische Messungen mit vernachlässigbarer Querempfindlichkeit zu, dies bedeutet hohe Empfindlichkeit der Verfahren. So ist z. B. die Messung von NO_2 mit Fehlern unter 0,04 ppm auf Entfernungen bis zu 5 km /1/ durchgeführt worden oder der Nachweis von 10^3 Natrium-Atomen/cm³ in 90 km Höhe gelungen /2/. Die genannten Messungen weisen allerdings nur jeweils einen Stoff nach. Eine Ausweitung auf die gleichzeitige Messung mehrerer Substanzen ist wünschenswert. Bei den Laserabsorptionsverfahren ergibt sich eine Möglichkeit im infraroten Spektralbereich. Dort liegen die Rotations-Vibrations-Übergänge fast aller molekularen Luftbestandteile.

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendbarkeit der Laserabsorptionsmethode im infraroten Spektralbereich untersucht. Mit den verschiedenen Festfrequenzlasern (CO_2 -, CO-, HF- und DF-Laser) besitzt man leicht zu handhabende Lichtquellen, deren Emissionslinien mit Absorptionslinien einer Vielzahl von Luftverunreinigungen überlappen. Somit ist eine Messung dieser Verunreinigungen möglich; es ergeben sich Nachweisempfindlichkeiten im ppm-Bereich und darunter.

Eine Absorptionsapparatur mit einem kontinuierlichen HF-Laser wurde bei einer in-situ-Messung zur Überwachung der HF-Konzentration in der Abluft einer Aluminiumhütte eingesetzt. Dort wurde die Einsatzfähigkeit des Verfahrens und der Apparatur unter typischen Feldbedingungen erprobt. Es war eine gleichzeitige Messung von HF, CO_2 und H_2O

möglich. Die mit der Laserabsorptionsmethode gewonnenen Ergebnisse wurden mit Ergebnissen verglichen, die nach der derzeit für die Überwachung der HF-Emission angewandten VDI-Richtlinie 2470 /3/ durchgeführt wurden.

2. Überblick über optische Fernmeßmethoden zur Bestimmung von Luftverunreinigungen

Der größte Teil der Meßverfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von Luftbestandteilen mißt punktuell am Ort der Probenahme oder des Lufteinlasses der Apparatur. Das trifft z. B. für naßchemische Verfahren, Gaschromatographie und Massenspektrometrie zu.

Zu den "Fern"-Meßverfahren gehören die optisch-spektroskopischen Methoden; diese ermöglichen über bestimmte Strecken integrierte oder entfernungs aufgelöste Messungen. Die eingesetzten Verfahren beruhen auf Fluoreszenz, Raman-Streuung oder Absorption.

Zur Abschätzung der Einsatzfähigkeit der Verfahren sollen kurz deren Vor- und Nachteile betrachtet werden. Für weitere Einzelheiten sei auf /4/ verwiesen.

Bei aktiven optischen Verfahren wird ein Lichtstrahl der Frequenz ν durch die zu untersuchende Atmosphäre geschickt. Verschiedene Prozesse ermöglichen durch Analyse des wieder detektierten Lichts den Rückschluß auf die Konzentration eines Luftbestandteils.

Stimmt die Frequenz ν mit einer Eigenfrequenz ν_0 eines Luftbestandteils überein, wird das eingestrahlte Licht von den Molekülen der Substanz absorbiert und nach der Lebensdauer des angeregten Zustands wieder isotrop abgestrahlt; man stellt Fluoreszenzstreuung fest, die bei Fernmessungen i. a. parallel zur Richtung des ausgesandten Strahls beobachtet wird. Die totalen Absorptions-

querschnitte liegen in der Größenordnung von 10^{-13} cm^2 bis 10^{-20} cm^2 , jedoch werden nicht alle absorbierten Photonen wieder als Fluoreszenzlicht abgestrahlt. Unter Normalbedingungen wird die Anregungsenergie zum größten Teil durch Stöße der Moleküle in andere Zerfallskanäle abgeleitet. Der Bruchteil der durch Abstrahlung eines Photons erfolgenden Zerfälle liegt typisch in der Größenordnung zwischen 10^{-2} bis 10^{-5} . Außerdem ist das Fluoreszenzlicht meist - insbesondere bei vielatomigen Molekülen - über einen größeren Spektralbereich verteilt. Falls der Nachweis z. B. zur Unterdrückung der Hintergrundstrahlung schmalbandig durchgeführt werden muß, verringert sich der effektive Streuquerschnitt weiter.

Strahlt man nicht die Resonanzlinie ν_0 der zu untersuchenden Spezies ein, beobachtet man außer der mit der eingestrahlten Frequenz ν erfolgenden Fluoreszenz-, Mie- und Rayleigh-Streuung noch Anteile im rückgestreuten Licht von der Frequenz $\nu - \nu_0$ und $\nu + \nu_0$ als Stokes- und Anti-Stokes-Linien der Raman-Streuung. Streuquerschnitte für Raman-Streuung liegen für eine eingestrahlte Wellenlänge von 347 nm (frequenzverdoppelter Rubinlaser) bei etwa 10^{-30} cm^2 . Der Vorteil der Raman-Streuung liegt darin, daß mit Anregung durch einen Laser fester Frequenz die spektrale Analyse des rückgestreuten Lichts Rückschlüsse auf viele verschiedene Substanzen zuläßt. Die kleinen Streuquerschnitte limitieren die Anwendbarkeit der Raman-Streuung selbst mit Hochleistungslasern auf kürzere Distanzen. Mit typisch 10^4 -fach größeren Streuquerschnitten erlaubt die Anwendung der Resonanz-Raman-Streuung zwar eine erhöhte Nachweisempfindlichkeit, jedoch geht die gleichzeitige Meßbarkeit verschiedener Luftkomponenten verloren. Auch wird über längere Meßstrecken ein Teil des erzeugten Streulichts wegen der Nähe der Resonanz wieder absorbiert; dies führt dazu, daß diese Technik einerseits keinen großen Signalgewinn liefert, andererseits Rückschlüsse auf die Konzentrationen nicht mehr eindeutig sind.

Meßverfahren unter Ausnutzung der Fluoreszenz- oder Raman-Streuung erlauben monostatische Messungen, d. h. Lichtquelle und Nachweissystem können am gleichen Ort aufgebaut werden. Bei Verfahren, die die Absorption einer nachzuweisenden Substanz über eine Absorptionsstrecke messen, scheint dies zunächst nicht möglich zu sein. Der Aufbau einer Absorptionsstrecke ist jedoch auf verschiedene Weisen denkbar (Abb. 1).

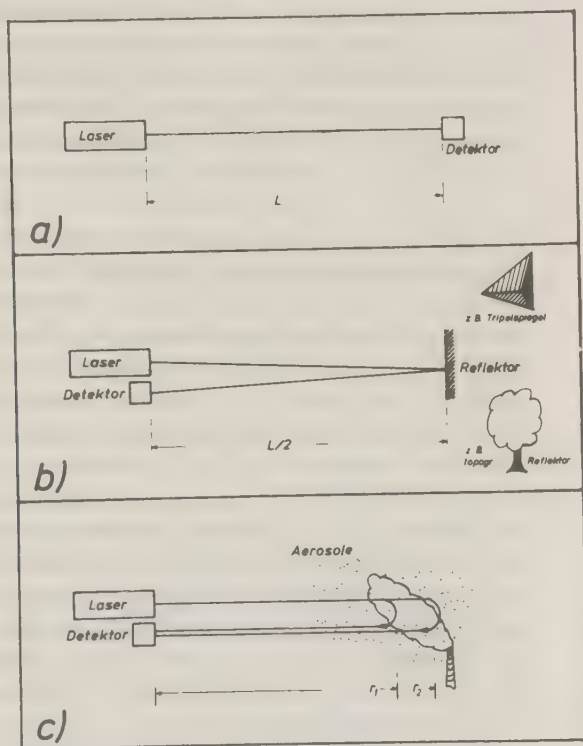


Abbildung 1:
Entwicklung vom
bistatischen
zum monostati-
schen System

Bei einer bistatischen Anordnung befindet sich am einen Ende der Absorptionsstrecke die Lichtquelle und am anderen der Nachweis; eine Variante kann dadurch verwirklicht werden, daß Quelle und Nachweis vereint werden und am anderen Ende der Strecke ein Spiegel oder Retroreflektor aufgestellt wird. Durch diese Variante wird der Weg

zum monostatischen System erkennbar: Statt eines aufgestellten Spiegels müssen natürlich vorhandene Reflektoren ausgenutzt werden. Dazu bietet sich die topographische Streuung z. B. an Bäumen und Hauswänden an oder aber die beim Ramanverfahren als störend empfundene Mie- und Rayleigh-Streuung. Bei diesen natürlichen Reflektoren muß allerdings jeweils noch der "Reflexionsfaktor" bei jeder Messung erfaßt werden; durch Messung auf der Absorptionsfrequenz und einer benachbarten kann dieser Einfluß jedoch eliminiert werden (differentielle Absorption). Die bei Fluoreszenz- und Raman-Verfahren mögliche entfernungs aufgelöste Bestimmung von Konzentrationen einzelner Luftbestandteile wird bei Verwendung der allgegenwärtigen Mie-Streuung als Reflektor ebenfalls ermöglicht.

Vergleicht man die verschiedenen Verfahren auf ihre praktische Anwendbarkeit, so bleibt das Ramanverfahren auf relativ geringe Entfernungen und hohe Konzentrationen beschränkt, da die Intensität des rückgestreuten Lichts sehr schnell unter die Nachweisgrenze sinkt bzw. im Rauschen nicht mehr erkennbar ist. Demgegenüber liefern Fluoreszenzmethode und Absorptionsverfahren unter Ausnutzung der Mie-Streuung um mehrere Größenordnungen höhere Rückstreusignale. Bei genauerer Betrachtung des Fluoreszenzverfahrens fallen gegenüber der Absorption die Notwendigkeit der breitbandigen Beobachtung und die Unsicherheit durch das Quenching ins Gewicht, so daß - außer bei kurzen Entfernungen wie z. B. Labor- und Zellenmessungen - das Verfahren der differentiellen Absorption eindeutig Vorteile bringt. Eine quantitative Betrachtung dieser Methoden findet sich in /5/.

Absorptionslinien von Luftverunreinigungen liegen einmal im Ultraviolett (elektronische Übergänge) und zum anderen im infraroten Spektralbereich (Vibrations-Rotations-Übergänge). Im Sichtbaren finden sich nur wenige Absorptionslinien von Luftverunreinigungen; als wesentlichste ist die NO_2 -Absorptionsbande zu nennen, auch

Metalldämpfe wie Hg, Pb und Na liegen hier. Im ultravioletten Spektralbereich wären SO_2 , O_3 und OH zu erwähnen. Weitere Absorptionen im fernerem UV überdecken sich mit den Absorptionen durch die natürlichen Luftbestandteile O_2 und N_2 , die aufgrund ihrer hohen Konzentration die Atmosphäre in diesem Spektralbereich undurchsichtig machen und so für Messungen von Spurenstoffen unbrauchbar werden lassen.

Da im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich mit dem - evtl. frequenzverdoppelten - Farbstofflaser eine leistungsstarke und abstimmbare Lichtquelle zur Verfügung steht, sind bereits Messungen für NO_2 , O_3 , SO_2 und OH mittels Absorption durchgeführt worden /7, 8, 9, 10/. Eine grundlegende Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten stellt nur der Übergang auf den infraroten Spektralbereich dar, auch wenn damit einmal aufgrund der Abhängigkeit der Mie-Streuung von der Frequenz ($\propto \nu^q$, $q = 1 \dots 1,5$) ein Rückgang der Rückstreuensignale verbunden ist, zum anderen IR-Detektoren verwendet werden müssen, die im Gegensatz zu Photomultipliern wesentlich geringere Empfindlichkeiten und höheres Rauschen aufweisen.

Obwohl im infraroten Spektralbereich bereits abstimmbare Laser zur Verfügung stehen, sind diese für entfernungsauflösende LIDAR-Absorptionsmessungen noch nicht genügend ausgereift. Diodenlaser, Spin-Flip-Raman-Laser, optischer parametrischer Oszillator, Farbzentrenlaser oder Differenzfrequenzbildung an Metalldämpfen wären aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften als Lichtquelle geeignet; berücksichtigt man jedoch die weiteren Anforderungen - insbesondere bei Feldmessungen über längere Meßstrecken -, so sind die genannten Lichtquellen zu kompliziert in der Handhabung oder haben zu geringe Ausgangsleistungen.

Mit Gaslasern, zu denen auch die chemischen Laser gehören, besitzt man dagegen einfach zu bedienende leistungsstarke Lichtquellen mit vielen verschiedenen sehr schmalbandigen

Linien im infraroten Spektralbereich. Es bieten sich die CO_2 -, CO-, HF- und DF-Laser für den Bereich zwischen 2,7 und 11 μm an. Systeme für diese Gase werden schon längere Zeit bei technischen Anwendungen verschiedenster Art eingesetzt und sind daher voll ausgereift und durchkonstruiert. Solche kommerziell erhältlichen Geräte sind relativ problemlos im Betrieb und für Feldmessungen besonders geeignet.

Überlappen nun Emissionslinien dieser nicht abstimmbaren Festfrequenzlaser mit Absorptionslinien von Luftverunreinigungen, so lassen sich diese Stoffe mit dem entsprechenden Laser in Absorption nachweisen.

3. Grundlagen der Absorptionsmethode

3. 1. Theoretische Grundlagen

Für die Beschreibung des Absorptionsverfahrens wird von folgendem Aufbau ausgegangen:

Als Lichtquelle des Absorptionsexperiments werde ein Laser mit festen Linien der Frequenzen ν_i ($i = 1, \dots, N$) benutzt; nach einer festen Strecke L wird die transmittierte Intensität gemessen. Dieser einfache Aufbau wird bis zum monostatischen System erweitert werden, das mit der Mie-Streuung als Reflektor arbeitet.

Die Absorption eines Lichtstrahls in der Atmosphäre gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz. Für die Intensitätsänderung bei der Frequenz ν_i auf dem Weg dr gilt:

$$- dI(\nu_i) = \alpha(\nu_i) \cdot I(\nu_i) dr$$

Bei Absorption durch mehrere Stoffe ($j = 1, \dots, M$, Stoffindex) mit den jeweiligen Dichten n_j berechnet sich

die Absorptionskonstante $\alpha(v_1)$ zu:

$$\alpha(v_1) = \sum_{j=1}^M \sigma_j(v_1) \cdot n_j,$$

wobei $\sigma_j(v_1)$ den totalen Absorptionsquerschnitt für den Stoff j bei der Laserfrequenz v_1 bedeutet. In integrierter Form erhält man also für obige Differentialgleichung:

$$I_i = I_{oi} \exp \left\{ - \sum_{j=1}^M \int_0^L \sigma_{ij} n_j dr \right\}$$

dabei ist in verkürzter Schreibweise gesetzt:

$$\begin{aligned} I_i &= I(v_1), & \sigma_{ij} &= \sigma_j(v_1), \\ I_{oi} &= I_o(v_1): \text{Ausgangsintensität bei der Frequenz } v_1. \end{aligned}$$

Die Ausweitung des Aufbaus auf ein monostatisches System mit einem in der Entfernung $L/2$ aufgestellten Reflektor oder Retroreflektor läßt sich in der mathematischen Beschreibung leicht durch einen Faktor γ berücksichtigen, der die Reflektivität des Spiegels angibt:

$$I_i = \gamma \cdot I_{oi} \cdot \exp \left\{ - \sum_{j=1}^M \int_0^L \sigma_{ij} \cdot n_j \cdot dr \right\}$$

oder in logarithmierter Form

$$-1/L \ln(I_i/I_{oi}) = \beta + \sum_{j=1}^M \sigma_{ij} \cdot \bar{n}_j$$

$$\text{mit } \beta = -1/L \ln \gamma \text{ und } \bar{n}_j = 1/L \int_0^L n_j dr.$$

In den Faktor γ können auch noch andere apparative Einflüsse, wie z. B. Justierung der optischen Abbildung oder unterschiedliche Empfindlichkeiten der Nachweisdetektoren eingeschlossen werden. Hierbei ist zunächst eine Frequenzunabhängigkeit des Faktors γ angenommen worden; eine bekannte Frequenzabhängigkeit, wie z. B. die spektrale Transmissionscharakteristik einer Linse, kann hier in analoger Weise korrigiert werden und soll nicht weiter explizit berücksichtigt werden.

Wird ein topographischer Reflektor verwandt, so werden dessen Eigenschaften ebenfalls durch den Faktor γ beschrieben. Das Reflexionsvermögen natürlicher Materialien (Steine, Holz, Bäume, usw.) zeigt im Infraroten nur sehr geringe Variationen bei Änderung der Frequenz; über den spektralen Bereich eines Gaslasers braucht im allgemeinen keine Korrektur angesetzt zu werden.

Da die betrachteten Laserfrequenzen im Infraroten liegen, braucht als nicht stoffspezifische Schwächung eines Lichtstrahls in der Atmosphäre nur die Mie-Streuung, hervorgerufen durch Aerosole, behandelt zu werden. Die Rayleigh-Streuung ist aufgrund ihrer Frequenzabhängigkeit ($\propto \nu^4$) nur im blauen und ultravioletten Spektralbereich von Bedeutung. Die durch die Mie-Streuung hervorgerufene Schwächung wird durch einen empirisch gewonnenen Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten beschrieben:

$$\alpha_{\text{Mie}}(\nu_i) = \frac{3,912 \text{ km}}{V} \left((0,55 \text{ } \mu\text{m}) \nu_i / c \right)^q$$

$$\text{wobei } V: \text{Sichtweite,} \quad q = \begin{cases} 0,585 \quad \nu^{1/3} & \text{für } V \leq 10 \text{ km} \\ \rightarrow 1,6 & \text{für } V > 10 \text{ km} \end{cases}$$

(V in km)

Die Schwächung durch Mie-Streuung ist im allgemeinen wesentlich geringer als die Absorption durch die Luftverunreinigungen, außerdem liegt nur eine langsame Variation in Abhängigkeit von der Frequenz vor, so daß der Beitrag entweder vernachlässigt oder aber dem Faktor γ zugeschlagen werden kann.

Die Mie-Streuung ist jedoch für das monostatische System der entscheidende Rückstreuungsprozeß. Mißt man die Rückstreuintensität in ihrem zeitlichen Verlauf, so kann die Auswertung nach den Konzentrationen der beteiligten absorbierenden Stoffe auf den Fall der festen Meßstrecke zurückgeführt werden. Für die im Zeitintervall rückgestreute Intensität eines kurzen zur Zeit $t' = 0$ ausgesandten Laserpulses

gilt /11/:

$$i(r=ct/2, v_1) = \gamma I_0(v_1) \frac{F \cdot \alpha_{\text{Mie}} c}{r^2 \cdot 4\pi} \exp\{-2f(\sum_{j=1}^M \sigma_{ij} n_j + \alpha_{\text{Mie}}) dr'\}$$

wobei F die Fläche der Empfangsoptik des Meßsystems bedeutet.

Aus den Meßwerten für die zwei Zeiten t_1 und t_2 entsprechend den Entfernungen r_1 und r_2 erhält man durch Quotientenbildung und Logarithmieren folgende Gleichungen:

$$\ln \frac{i(r_1=ct_1/2, v_1) \cdot r_1^2}{i(r_2=ct_2/2, v_1) \cdot r_2^2} = 2 \cdot f \left(\sum_{j=1}^M \sigma_{ij} n_j + \alpha_{\text{Mie}} \right) dr'$$

bzw.

$$\frac{1}{2 \cdot (r_2 - r_1)} \ln \left(\frac{i_i(t_1) \cdot r_1^2}{i_i(t_2) \cdot r_2^2} \right) = \bar{\alpha}_{\text{Mie}} + \sum_{j=1}^M \sigma_{ij} \cdot \bar{n}_j$$

wobei die jeweiligen Mittelwerte über das Intervall $|r_1, r_2|$ gebildet worden sind.

Für den Frequenzbereich, der durch einen Laser überdeckt werden kann, läßt sich die Frequenzabhängigkeit der Mie-Streuung vernachlässigen, so daß sich wieder, wie im Fall der festen Meßstrecke, bzw. des Aufbaus mit Retroreflektor, ein Gleichungssystem der folgenden Form ergibt:

$$c_i = \beta + \sum_{j=1}^M \sigma_{ij} \bar{n}_j, \quad i = 1, \dots, N \quad (+)$$

dabei stellen c_i Meßwerte, σ_{ij} Stoffkonstanten und β sowie $\bar{n}_j$ ($j = 1, \dots, M$) die Unbekannten dar.

In Tabelle 1 sind die Bedeutungen der Faktoren für die verschiedenen experimentellen Aufbauten zusammengestellt.

σ_{ij}	Peste Meßstrecke (Länge L) (Abb. 1a)	Reflektor bei L/2 (Abb. 1b)	Reflexion durch Mie-Streuung (Abb. 1c)
σ_{ij}	Totaler Absorptionsquerschnitt des Stoffes j bei der Frequenz ν_i		
$\bar{n}_j$	Mittlere Meßstrecke L	Konzentration des Stoffes j über Meßstrecke L/2	über Strecke zwischen r_1 und r_2
β	apparativen Einflüssen	Faktor zur Berücksichtigung von apparativen Einflüssen, Reflexionsvermögen	
c_i	$1/L \ln (I_i/I_{oi})$	$1/L \ln (I_i/I_{oi})$	$\frac{1}{2 \cdot (r_2 - r_1)} \ln \left(\frac{i_1(t_1) \cdot r_1^2}{i_1(t_2) \cdot r_2^2} \right)$

Tabelle 1: Bedeutung der Faktoren in Gleichung (+) bei verschiedenen experimentellen Situationen

Das vorliegende Gleichungssystem ist also ein lineares Gleichungssystem mit $M + 1$ Unbekannten. Es lässt sich in Matrixform darstellen:

$$\begin{aligned} A \vec{x} &= \vec{c} \\ \text{mit: } \vec{x}^T &= (\beta, n_1, \dots, n_M), \\ \vec{c}^T &= (c_1, \dots, c_N) \\ \text{und} \end{aligned}$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & \sigma_{11} & \dots & \sigma_{1M} \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ 1 & \sigma_{N1} & \dots & \sigma_{NM} \end{pmatrix}$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich nur auswerten, wenn mindestens $N = M + 1$ geeignete Laserlinien benutzt werden. Bei mehr als $M + 1$ Linien wird eine Auswertung so durchgeführt, daß das Fehlerquadrat der Abweichung $A\vec{x} - \vec{c}$ minimal wird, d. h.

$$\sum_{i=1}^N \left(\sum_{k=0}^M a_{ik} x_k - c_i \right)^2 = \min.$$

Bei der Auswahl der Linien ist darauf zu achten, daß die Spalten der Matrix linear unabhängig sind; ist dies gewährleistet, existiert eine eindeutige Lösung des Minimalisierungsproblems /12/.

Die numerische Auswertung mit einem Rechner kann einmal durch Householder-Transformationen und Invertieren einer Untermatrix direkt durchgeführt werden /13/, zum anderen kann die Lösung ausgehend von Startwerten durch ein iteratives Verfahren approximiert werden.

Das direkte Verfahren ist aufgrund relativ verschiedener Größenordnungen der Matrixelemente a_{ij} nur nach einer geeigneten Skalierung numerisch zu stabilisieren. Auch

sollte mit doppelter Wortlänge gerechnet werden. Bei Auswertung von Meßserien ist das iterative Verfahren der numerischen Stabilität wegen vorzuziehen; wenn als Startwerte jeweils die Lösung der vorhergehenden Messung genommen wird, sind keine längeren Rechenzeiten notwendig als in der direkten Bestimmung.

Wie aus der Beschreibung des Absorptionsverfahrens bereits hervorgeht, ist zur Bestimmung der Konzentrationen von Luftbestandteilen die genaue Kenntnis der Absorptionsquerschnitte bei den Laserfrequenzen notwendig. Die Verwendung von Festfrequenzlasern mit schmaler Linienbreite (ca. 200 bis 500 MHz) macht zusätzlich eine genauere Betrachtung der Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von den Bedingungen bei der Messung erforderlich.

Charakteristika einer einzelnen Spektrallinie sind Lage, Intensität und Form (zum Überblick: /14/). Die Form der Linie und ihre Halbwertsbreite sind von den äußeren Bedingungen bestimmt, unter denen sich der absorbierende Stoff befindet.

Die Frequenzabhängigkeit der Absorption eines einzelnen ruhenden Moleküls wird durch eine Lorentzverteilung mit der "natürlichen" Linienbreite beschrieben. Für ein Ensemble von Molekülen im thermischen Gleichgewicht ergibt sich eine Gaußverteilung mit der temperaturabhängigen Dopplerbreite. Mit diesen Linienformen können nur bei sehr niedrigen Drücken (unter 5 mbar) realistische Beschreibungen der Spektrallinien erbracht werden. Wird der Gasdruck erhöht, so werden durch intermolekulare Stöße Form und Breite der Linie beeinflusst. Im allgemeinen tritt bei Druckerhöhung eine Verbreiterung der Linie ein, die durch Zusammenstöße von Molekülen des absorbierenden Stoffes untereinander oder mit anderen Molekülen hervorgerufen wird; man unterscheidet dementsprechend zwischen Eigen- und Fremddruckverbreiterung. Im mittleren Druckbereich wird die Linienform durch eine Faltung von Gauß- und Lorentzverteilung dargestellt (Voigt-Profil).

Bei höheren Drücken (oberhalb ca. 10 mbar) dominiert die Druckverbreiterung über die anderen Verbreiterungsmechanismen; in diesem Fall ergibt sich eine Lorentzverteilung, und der Absorptionsquerschnitt pro Frequenzeinheit berechnet sich im Grenzfall hoher Drücke zu:

$$k(\nu) = \frac{2}{\pi} S \frac{\Delta\nu}{(\Delta\nu)^2 + 4(\nu - \nu_0)^2}$$

wobei $S = \int_0^\infty k(\nu) d\nu$ die Linienintensität,
 $\Delta\nu$ die Halbwertsbreite und
 ν_0 die Mittenfrequenz der Absorptionslinie bedeuten.

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite $\Delta\nu$ müssen bei einem Mehrkomponentengas die Bestandteile mit ihrem Partialdruck p_i und der entsprechenden Druckverbreiterungsrate $\delta\nu_i$ (Verbreiterung pro Druckeinheit) berücksichtigt werden:

$$\Delta\nu = \sum_i p_i \delta\nu_i.$$

Zur Messung von Luftverunreinigungen sind die Verhältnisse bei Atmosphärendruck entscheidend; mit typischen Druckverbreiterungsraten von 4 bis 40 MHz/mbar /14/ ergibt eine Abschätzung der Linienbreite einer Absorptionslinie Werte von 4 bis 40 GHz (entspricht: ca. 0,1 bis 1 cm⁻¹). Damit verglichen ist die Laserlinienbreite zu vernachlässigen, so daß sich der Absorptionsquerschnitt bei der Frequenz ν_L der Laserlinie zu

$$\sigma(\nu_L) = k(\nu_L) \Delta\nu_L \quad \text{ergibt.}$$

Während die Lage der Absorptions- und der Laserlinie als konstant angesehen werden kann, legen die Druckverbreiterungen der beteiligten Luftbestandteile bei Messung unter unterschiedlichen Bedingungen das Verhalten des Absorptionsquerschnitts von Luftverunreinigungen fest.

Als Beispiel soll ein Zweikomponentengas unter einem konstanten Gesamtdruck (z. B. Normaldruck) betrachtet werden. Die Komponente E absorbiert das mit der Frequenz ν eingestrahlte Licht, während die zweite Komponente F transparent sein soll. Die Halbwertsbreite bestimmt sich dann zu:

$$\Delta \nu = p_E \delta \nu_E + p_F \delta \nu_F .$$

Trägt man bei konstantgehaltenem Gesamtdruck den Absorptionsquerschnitt gegen den Partialdruck des absorbierenden Gases auf, so variieren die Kurvenformen stark mit dem Verhältnis von Fremd- zu Eigendruckverbreiterungsrate. Abbildung 2 zeigt dies für verschiedene Parameterwerte. Entsprechend wird der Einfluß des Abstandes von der Absorptionslinie zur Laseremissionslinie deutlich.

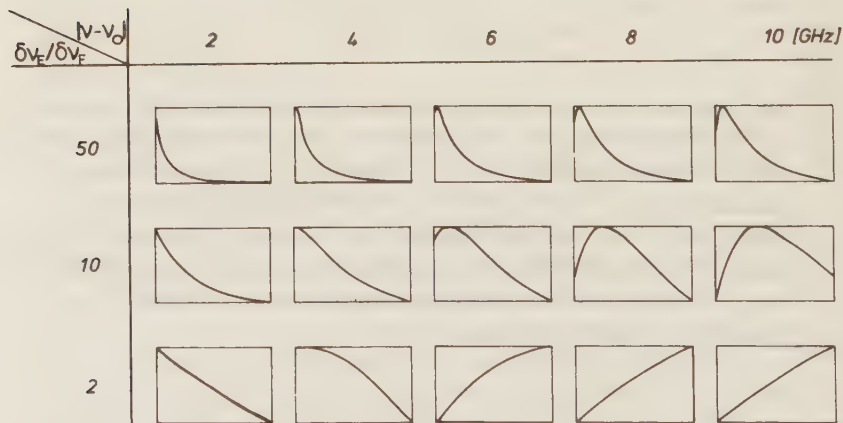


Abbildung 2: Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit vom Eigendruck
(Bedeutung der Parameter: s. Text)

Bei Spurenstoffen ist der für verschwindenden Eigendruck bestimmte Wert des Absorptionsquerschnitts zu verwenden, wenn atmosphärische Messungen ausgewertet werden sollen. Messungen der Absorptionsquerschnitte im Labor, die gern mit kurzen Absorptionsstrecken vorgenommen werden, benötigen höhere Partialdrücke, um eine meßbare Absorption zu erzielen. Dies führt leicht zu anderen Werten. Die notwendige Extrapolation der Absorptionsquerschnitte von hohen auf vernachlässigbar geringe Partialdrücke des Absorbers muß daher sorgfältig vorgenommen werden. Lineare Extrapolation ist, wie die Beispiele zeigen, kaum zulässig.

Druckverschiebungen der Absorptionslinie sind in dieser Behandlung außer acht gelassen worden. Die Effekte sind gegenüber den unter Atmosphärendruck auftretenden Linienbreiten gering, so daß sie vernachlässigt werden können.

Neben einer Druckverbreiterung ist auch in einzelnen Fällen Druckverschmälerung beobachtet worden /15/. Diese verschwindet wieder bei höheren Drücken, so daß ein solches Verhalten für atmosphärische Verhältnisse nicht untersucht werden mußte.

3. 2. Absorption durch natürliche Luftbestandteile

Im infraroten Spektralbereich liegen nicht nur die Vibrations- und Rotationsspektren fast sämtlicher Luftverunreinigungen, sondern auch diejenigen natürlicher Luftbestandteile. Zwar zeigen Sauerstoff und Stickstoff, die Hauptbestandteile der Luft, im Bereich des nahen und mittleren Infrarot keine Absorptionslinien, da bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen keine Vibrations- und Rotationsübergänge erlaubt sind. Jedoch enthält die Atmosphäre andere Bestandteile, die im betrachteten Spektralbereich eine beträchtliche

Absorption aufweisen, obwohl diese nur in niedrigen Konzentrationen vorhanden sind. Die wesentlichsten Bestandteile sind Kohlendioxid, Methan, Ozon und das in höheren Konzentrationen vorkommende Wasser. In niedrig aufgelösten Spektren werden die Absorptionsbanden der einzelnen Komponenten bereits deutlich (s. Abb. 3).

Eine Messung von Luftverunreinigungen mit der Laserabsorptionsmethode ist am günstigsten in Wellenlängenbereichen durchzuführen, wo "atmosphärische Fenster" die Transmission des Laserstrahls über größere Meßstrecken erlauben. Dennoch sind auch die anderen Bereiche für eine Anwendung der Laserabsorption nicht völlig ausgeschlossen. In Spektralgebieten, in denen natürliche Luftbestandteile zur Absorption beitragen, müssen sie durch Auswertung der Absorptionen einer größeren Anzahl von Laserfrequenzen berücksichtigt werden.

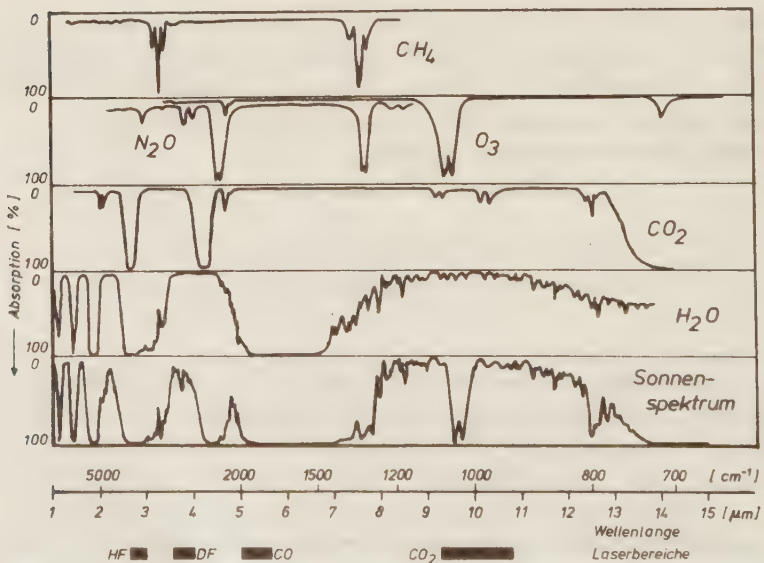


Abbildung 3: Absorption der Atmosphäre (nach /6/)

Hierdurch wird eine genaue Kenntnis der Absorptionsquerschnitte der natürlichen Luftbestandteile bei den verwendeten Laserfrequenzen erforderlich. McClatchey et al. /16/ haben eine Sammlung des verfügbaren experimentellen und theoretischen Materials zusammengetragen. Für die natürlichen Luftkomponenten H_2O , CO_2 , O_3 , CH_4 , N_2O und CO in den verschiedenen Isotopenzusammensetzungen sind Lage der Absorptionslinien, deren Intensitäten und Lorentzlinienbreiten angegeben. Mit diesen Daten berechnete Absorptionsspektren zeigen die Abbildungen 4 bis 6. Sie stellen die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von Wasserdampf in einer kleinen Umgebung von Emissionslinien des HF-Lasers dar. Die Werte sind für atmosphärische Bedingungen (760 Torr, 20 °C) berechnet; dabei wird eine Lorentzlinienform mit einer reinen Fremd-druckverbreiterung angesetzt.

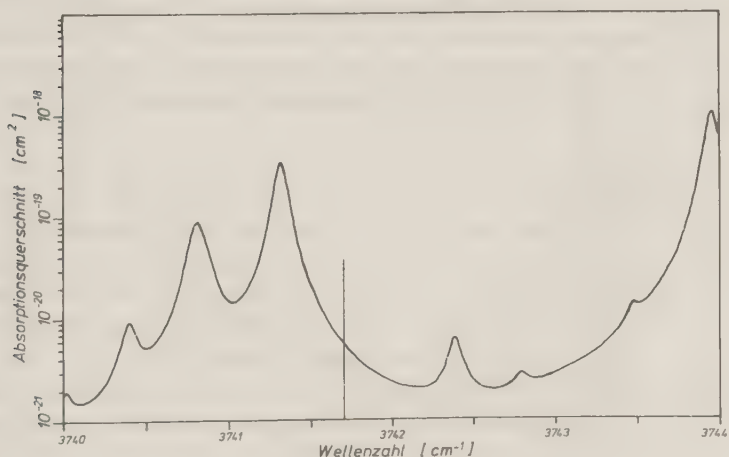


Abbildung 4: Absorptionsquerschnitt von Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in der Umgebung der 1P3 HF-Laserlinie

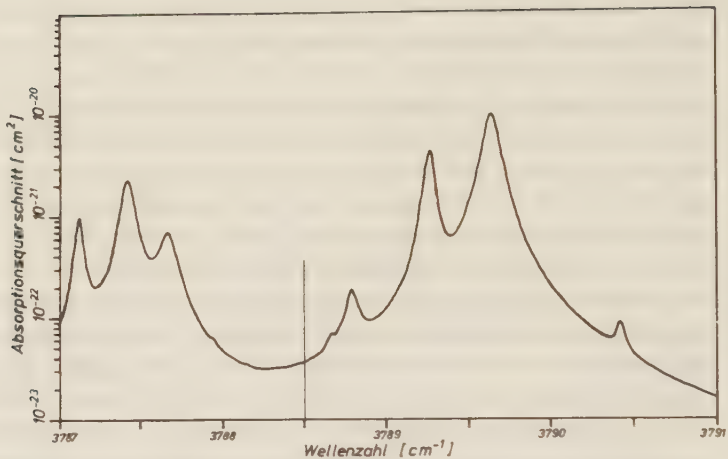


Abbildung 5: Absorptionsquerschnitt von Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in der Umgebung der 1P4 HF-Laserlinie

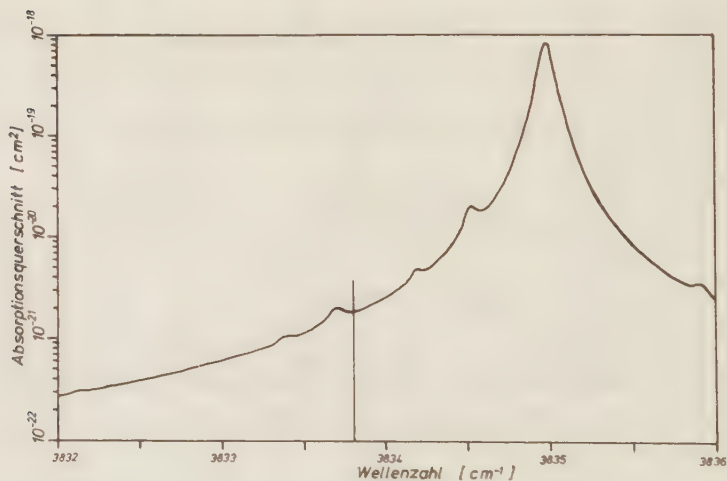


Abbildung 6: Absorptionsquerschnitt von Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in der Umgebung der 1P5 HF-Laserlinie

Aus den Abbildungen läßt sich ersehen, daß für den Wert des Absorptionsquerschnitts einmal die Lage der Laserlinien und der Absorptionslinien sehr gut bekannt sein muß, zum anderen die Linienverbreiterung wesentlich bestimmend eingeht. Da bei McClatchey et al. nicht zwischen Eigen- und Fremddruckverbreiterung unterschieden wird, sind insbesondere die Absorptionsquerschnitte des Wassers aufgrund der hohen Eigenkonzentrationen mit Unsicherheit behaftet. Als Grundlage zur Auswertung von Laserabsorptionsmessungen können diese berechneten Werte der Absorptionsquerschnitte nur beschränkt dienen. Sie können Anhaltswerte liefern und Hinweise geben, wo mit Absorption zu rechnen ist.

In der Atmosphäre schwankt der Wasserdampfdruck nach jeweiliger Temperatur und relativer Luftfeuchte sehr stark; aufgrund der meist hohen Konzentrationen (z. B. beträgt der Wasserdampfdruck bei 20 °C und 60 % relativer Luftfeuchte 14 mbar) kann die Druckverbreiterung bereits merklich eingehen und eine Variation des Absorptionsquerschnitts bei Änderung des Wasseranteils bewirken. Dies macht eine genauere Vermessung der Wasserabsorption notwendig.

Neben den Linienspektren können noch Kontinua eine Abschwächung des Laserstrahls bewirken /17/; so besitzt z. B. Stickstoff bei Wellenlängen um 4,3 µm eine druckinduzierte Absorptionsbande, hervorgerufen durch für ungestörte Moleküle verbotene Übergänge. Ebenso zeigt Wasser bei 4 µm und 8 bis 14 µm Absorptionsbanden, wobei letztere eventuell durch das Wasserdimer verursacht wird. Diese Absorptionen sind allerdings gering und spektral nicht strukturiert, so daß sie bei Messung der differentiellen Absorption nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

3. 3. Verfügbare Laserlichtquellen

Für die Methode der differentiellen Absorption wären abstimmbare schmalbandige Laser im infraroten Spektralgebiet die geeignetste Lichtquelle. Leider ist die technische Entwicklung dieser Laser noch nicht genügend fortgeschritten, so daß ein Feldeinsatz noch mit sehr großen Problemen verbunden ist.

Als Ausweg bieten sich die sehr linienreichen TEA-Laser an. Sie sind kommerziell für den Betrieb mit HF, DF, CO und CO₂ erhältlich. Auch die mit den gleichen Gasen betriebenen kontinuierlichen Gaslaser lassen sich für die Messung von Luftverunreinigungen heranziehen. Bei der Verwendung dieser Festfrequenzlaser müssen die zufälligen Koinzidenzen von Emissionslinien und Absorptionslinien der Luftverunreinigungen ausgenutzt werden.

In dieser Arbeit wurde für den Nachweis der Koinzidenzen, die Bestimmung von Absorptionsquerschnitten und die in-situ-Messung von Luftverunreinigungen einmal mit einem gepulsten TEA-Laser (Fa. Lumonics, Modell TEA 203) als HF-, DF- und CO-Laser gearbeitet, zum anderen ein kontinuierlicher chemischer Laser (s. Anhang A) benutzt, der HF-Rotations-Vibrations-Übergänge emittiert.

Auch die übrigen genannten Laser benutzen Rotations-Vibrations-Übergänge. Die spektrale Breite der Emission dieser Laser ist nur geringfügig größer als die Dopplerbreite der Übergänge, so daß man im Verhältnis zu den druckverbreiterten Absorptionslinien der Luftverunreinigungen von schmalbandigen Lichtquellen sprechen kann. Die grobe Lage der Laserspektren im Verhältnis zu den Transmissionsfenstern der Atmosphäre und den Absorptionsbanden der natürlichen Luftbestandteile ist aus Abbildung 3 zu ersehen. Während DF- und CO₂-Laserlinien recht gut in transparente Bereiche der Atmosphäre fallen, hängt

die Eignung der HF- und CO-Laser von der Anwendung ab.

HF-, DF- und CO-Laser emittieren mit einem entsprechenden Resonator viele Linien gleichzeitig, hingegen lassen sich die Linien des CO₂-Lasers nur einzeln zum Anschwingen bringen; eine gleichzeitige Messung auf mehreren Linien ist also bei einem CO₂-Laser prinzipiell nicht möglich. Das Spektrum ist jedoch sehr linienreich (Abb. 7). Koinzidenzen von CO₂-Laserlinien und Absorptionslinien liegen z. B. bei H₂O /18/, O₃ /19/, NH₃ /20/ und verschiedenen organischen Substanzen /21/ vor, weitere Einsatzmöglichkeiten werden in /4/ aufgeführt.

Ein ebenso linienreiches Spektrum zeigt der CO-Laser (Abb. 8). Die Emissionslinien liegen am Rande der ν_2 -Bande des Wassers, so daß Linien mit Wellenlängen über 5,5 μm sehr stark absorbiert werden. Langreichweitige Messungen können hier nur mit Hilfe der Linien, die im Bereich unterhalb von 5,5 μm liegen, durchgeführt werden.

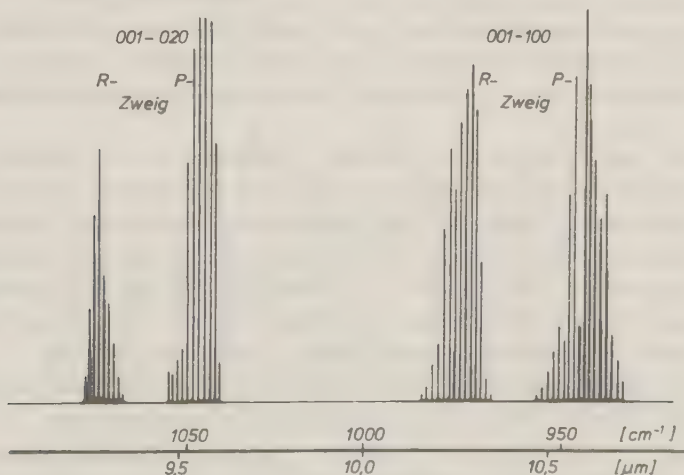


Abbildung 7: Spektrum des CO₂-TEA-Lasers

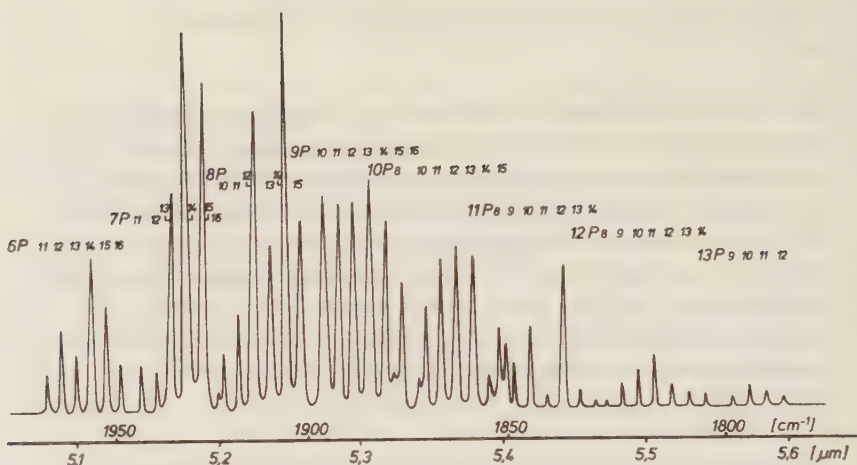


Abbildung 8: Spektrum des CO-TEA-Lasers

HF-Laserlinien werden zum Teil stark durch Wasser und Kohlendioxid absorbiert; dies kann die Anwendung des HF-Lasers auf kürzere Absorptionsstrecken limitieren. Beim DF-Laser treten nur geringe Absorptionen durch N_2O , HDO und Methan auf /22/. Damit ist er zum Einsatz über größere Meßstrecken besonders geeignet, zumal Koinzidenzen mit wichtigen Luftverunreinigungen vorliegen.

HF- und DF-Laser arbeiten als chemische Laser. Hierbei werden durch eine chemische Reaktion angeregte HF- bzw. DF-Moleküle gebildet. Die zugeführte elektrische Energie dient zur Initiierung der Reaktion. Im Falle des gepulsten TEA-Lasers (Abb. 9 und 10) schwingen die höheren Rotations- und Vibrationsübergänge bevorzugt an; der kontinuierliche, durch eine Mikrowellenentladung betriebene HF- und DF-Laser begünstigt niedrige Vibrations- und Rotationsniveaus (s. Anhang: Abb. A3 und A4). Die Linienbezeichnung vPj beschreibt einen Übergang vom oberen Vibrationszustand v mit der Rotationsquantenzahl $j+1$ zum unteren Vibrationszustand $v-1$ mit der Rotationsquantenzahl j .

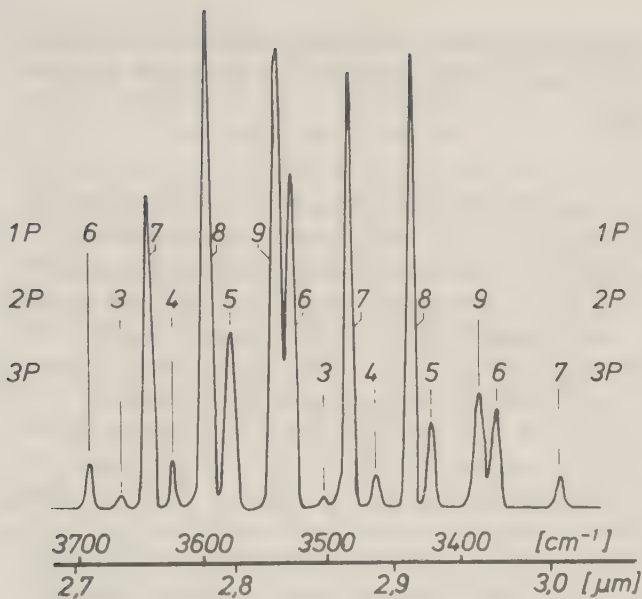


Abbildung 9: Spektrum des gepulsten HF-Lasers

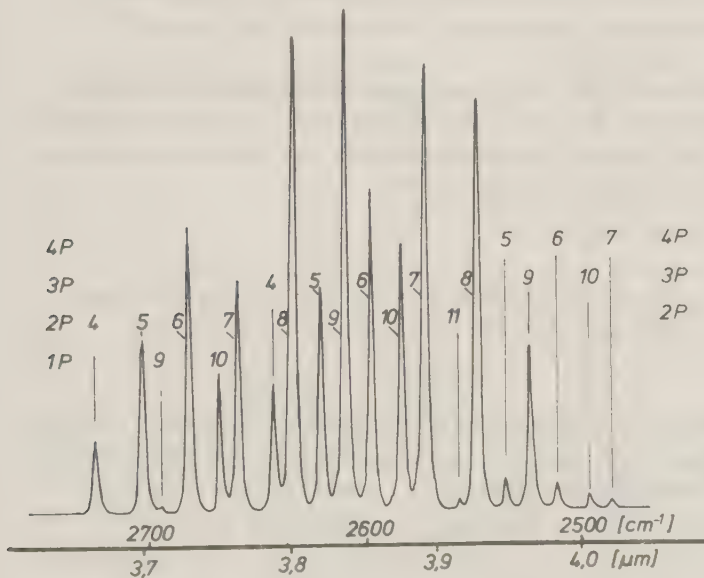


Abbildung 10: Spektrum des gepulsten DF-Lasers

4. Koinzidenzen der Absorptionslinien von Luftverunreinigungen mit Emissionslinien von Festfrequenzlasern

Die Anwendbarkeit der Absorptionsmethode unter Benutzung eines Festfrequenzlasers setzt voraus, daß die verschiedenen Laserlinien durch die Verunreinigung unterschiedlich absorbiert werden. Es muß durch zufällige Koinzidenz mindestens eine Absorptionslinie des nachzuweisenden Stoffes mit einer Emissionslinie des Lasers überlappen. Diese Forderung scheint zunächst sehr gravierend zu sein, insbesondere, wenn man den durch Laserlinien überdeckten Frequenzbereich mit dem für die vibronischen Übergänge möglichen vergleicht; es ergäben sich Koinzidenzen mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 1 in 1000 Fällen. Aufgrund des Linienreichtums eines Vibrations-Rotations-Spektrums ergibt sich allerdings eine erheblich größere Wahrscheinlichkeit, die sich durch die Druckverbreiterung der Absorptionslinien einer Luftverunreinigung unter atmosphärischen Bedingungen noch wesentlich erhöht.

Zur Vorauswahl der in Frage kommenden Substanzen lassen sich Atlanten der IR-Spektroskopie /23, 24/ zu Rate ziehen; wegen der geringen Auflösung können sie aber keine Messungen mit Lasern ersetzen.

4. 1. Apparativer Aufbau zur Messung von Absorptionsquerschnitten mit einem gepulsten TEA-Laser

Zur Messung der Koinzidenzen von Absorptionen der Luftverunreinigungen mit den Linien der angesprochenen Festfrequenzlaser wurde die in Abbildung 11 dargestellte Apparatur aufgebaut. Aus dem Spektrum des TEA-Lasers wird mit

einem Monochromator eine Linie ausgeblendet, der monochromatische Strahl wird über einen Strahlteiler in Referenzstrahl zur Messung der Laserintensität und Meßstrahl aufgeteilt. Der Meßstrahl durchläuft eine Absorptionszelle von 1 m Länge, in der sich die zu untersuchende Substanz befindet. Anschlüsse an der Zelle ermöglichen Evakuieren und Einfüllen von Substanz und Luft bzw. Stickstoff sowie die Druckkontrolle. Optische Komponenten wie Linsen und Strahlteiler bestehen aus Bariumfluorid. Pyroelektrische Detektoren dienen zum Nachweis der Intensitäten von Referenz- und Meßstrahl. Die beiden Signale werden jeweils mit einem Transientenspeicher aufgenommen. Ein Integrierglied am Ausgang des Transientenspeichers liefert die Pulsenergie. Die elektrischen Signale für Wellenlänge sowie Pulsenergie des Meß- und Referenzstrahls können über einen Analog-Digital-Wandler in einen Rechner übergeben werden, wo eine Normierung und Mittelung über mehrere Laserschüsse durchgeführt werden kann. Durch einen angeschlossenen Schreiber ist eine analoge Ausgabe der Spektren möglich.

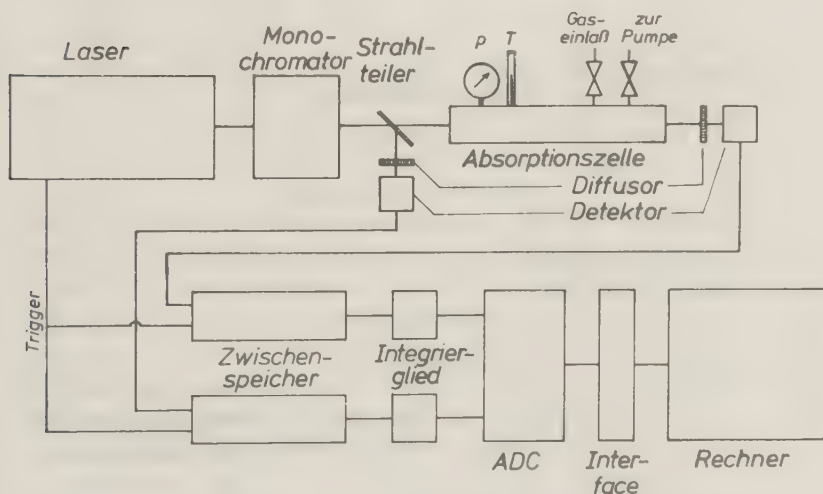


Abbildung 11: Anordnung zur Messung von Absorptionsquerschnitten mit dem TEA-Laser

4. 2. Absorptionsquerschnitte von Luftverunreinigungen und daraus resultierende Nachweisempfindlichkeiten

Bei Koinzidenz von Absorptionslinien der Luftverunreinigungen und Laserlinien wird das Spektrum des Lasers charakteristisch verändert. Abbildung 12 und 13 zeigen den Einfluß verschiedener Substanzen auf die Laserspektren. Diese Spektren nach der Absorption erlauben bereits eine qualitative Beurteilung über die Eignung des Lasers für den Nachweis der entsprechenden Luftverunreinigung.

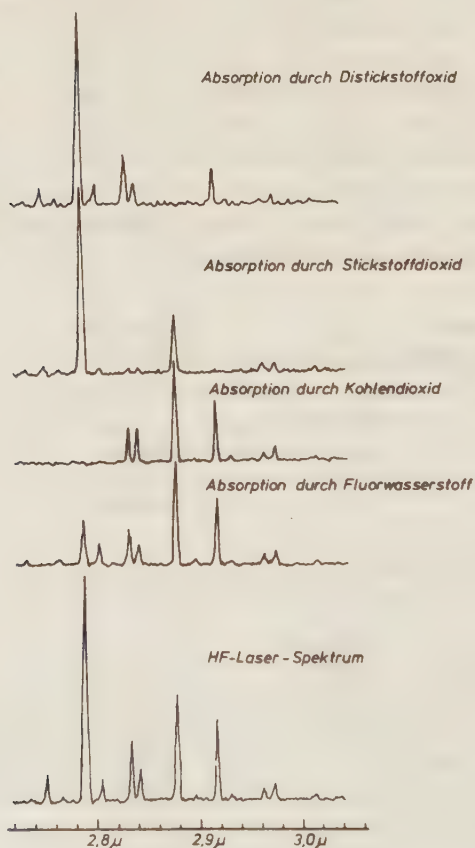


Abbildung 12:
HF-Laserspektren
nach Absorption
(s. auch /41/)

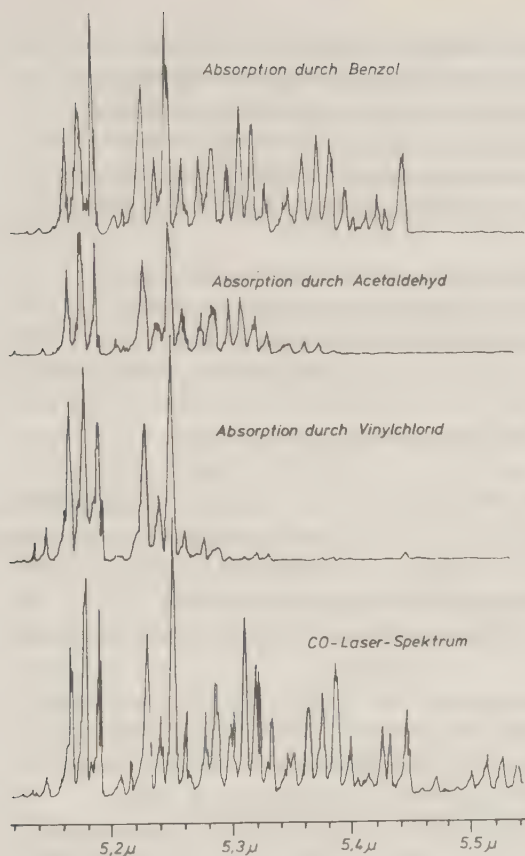


Abbildung 13:
CO-Laserspektren
nach Absorption
(s. auch /41/)

Beim Nachweis der Koinzidenzen wurde in die Absorptionszelle soviel Substanz eingefüllt, daß möglichst eine Schwächung des Laserstrahls um ca. 10 Prozent erreicht wurde. Zur Simulation atmosphärischer Bedingungen wurde stets bei einem Gesamtdruck von 760 Torr gemessen; dabei wurde in den meisten Fällen mit Luft aufgefüllt, bei Interferenzen durch Wasser oder Kohlendioxid diente nachgereinigter Stickstoff als Füllgas.

Bei hohen Eigendrücken ergeben sich beim angewandten Verfahren leicht Fehler von bis zu 50 Prozent, so daß

die gewonnenen Absorptionsquerschnitte nicht direkt zur Auswertung von Absorptionsmessungen herangezogen werden können. Sie liefern jedoch eindeutige Aussagen über die Durchführbarkeit einer Absorptionsmessung der jeweiligen Luftverunreinigung mit dem eingesetzten Laser und führen zu Abschätzungen über Nachweisgrenzen.

Die mit der geschilderten Apparatur durchgeführten Messungen liefern den Absorptionsquerschnitt durch Auswertung der Intensitäten des Meßstrahls I_i und des Referenzstrahls I_{oi} für die Linie i über die Beziehung:

$$\sigma_{ij} = -1/(n_j L) \ln(\alpha_i I_i / I_{oi})$$

wobei $\alpha_i^{-1} = (I_i / I_{oi})_{vak}$ das Intensitätenverhältnis bei evakuierter Absorptionszelle,

L Länge der Absorptionszelle,

n_j Teilchendichte der eingefüllten Substanz j

bedeutet.

Aus den Absorptionsquerschnitten lassen sich Nachweisgrenzen für Messungen nach der Methode der differentiellen Absorption abschätzen. Für den Nachweis einer Luftverunreinigung ist der Unterschied der Absorptionen zweier Linien maßgebend. Die maximale Differenz der Absorptionsquerschnitte eines Stoffes für verschiedene Laserfrequenzen sei mit $\Delta\sigma_{max}$ bezeichnet. Nimmt man an, daß ein Unterschied von einem Prozent in den Absorptionen zweier Laserlinien noch meßbar ist, ferner daß die Meßstrecke L bei atmosphärischen Untersuchungen 1 km beträgt, so ergibt sich für die geringste noch meßbare Dichte n_{min} der Luftverunreinigung:

$$1\% = 0,01 \approx \Delta\sigma_{max} \cdot n_{min} \cdot L$$

$$\text{bzw.} \quad n_{min} = 10^{-7} \text{ cm}^{-1} / \Delta\sigma_{max}$$

$$= \frac{3,7}{\Delta\sigma_{max} [10^{-21} \text{ cm}^2]} \text{ ppm.}$$

In den Tabellen 2 bis 4 sind getrennt nach den eingesetzten Lasern eine Reihe von Luftverunreinigungen mit den zugehörigen Nachweisgrenzen und zu verwendenden absorbierenden Laserlinien angegeben. Zum Vergleich sind Richtwerte für zulässige Höchstkonzentrationen - soweit sie vorliegen /25, 26, 27/ - aufgeführt.

Will man bei den Messungen der Absorptionsquerschnitte von Luftverunreinigungen berücksichtigen, daß der Wert für verschwindende Schadstoffkonzentrationen benötigt wird, muß die Messung bei verschiedenen Partialdrücken der Substanz durchgeführt werden und auf den Eigendruck Null extrapoliert werden. Ein Beispiel für diese Methode zeigt Abbildung 14, in der - mit der beschriebenen Apparatur gemessen - das Verhalten des Absorptionsquerschnitts von NO_2 bei der 2P8-Linie des DF-Lasers dargestellt ist. Einzelheiten dieses Verfahrens sowie weitere numerische Werte für mit dem HF- und DF-Laser gewonnene Absorptionsquerschnitte sind in /28/ aufgeführt.

Stoff	Nachweisgrenze ppm	Absorbierte Laserlinie	MAK ppm	MIK _D ppm
Fluorwasserstoff	0,0035	1P4	3	0,002
Stickstoffdioxid	9,2	2P8	5	0,1
Kohlendioxid	0,1	2P4	5000	
Distickstoffoxid	3,1	2P7		

Tabelle 2: Mit dem HF-Laser nachweisbare Luftverunreinigungen
(MAK: Maximale Arbeitsplatzkonzentration,
MIK_D: Max. Immissionskonzentration im Tagesmittel)

Stoff	Nachweis- grenze ppm	Absorbierte Laserlinie	MAK ppm	MIK _D ppm
Schwefeldioxid	1,8	2P9	5	0,2
Stickstoffdioxid	1,0	2P8	5	0,1
Distickstoffdioxid	1,0	3P7 3P8		
Kohlendioxid	3,7	2P10	5000	
Propan	1,2	2P4 2P8 3P4	1000	50
Propylenoxid	3,7	3P5	100	
Vinylchlorid	6,2	3P4	100	

Tabelle 3: Mit dem DF-Laser nachweisbare Luftverunreinigungen
(MAK: Maximale Arbeitsplatzkonzentration,
MIK_D: Maximale Immissionskonzentration im 24-h-Mittel)

Stoff	Nachweis- grenze ppm	Absorbierte Laserlinien	MAK ppm	MIK _D ppm
Stickstoffdioxid	1,5	12P11	5	0,1
Benzol	0,15	13P10,12	25	1
Toluol	0,5	7P13	200	5
Ethylen	0,2	8P12,14		
Propylen	1,3	12,13P...		
Acrylnitril	0,27	8P11,12	20	
Vinylchlorid	1,2	10P11,12 11P...	100	
Acetaldehyd	0,6	11P12 12P...	200	2

Tabelle 4: Mit dem CO-Laser nachweisbare Luftverunreinigungen
(MIK_D: Max. Immissionskonzentration im Tagesmittel,
MAK: Maximale Arbeitsplatzkonzentration)

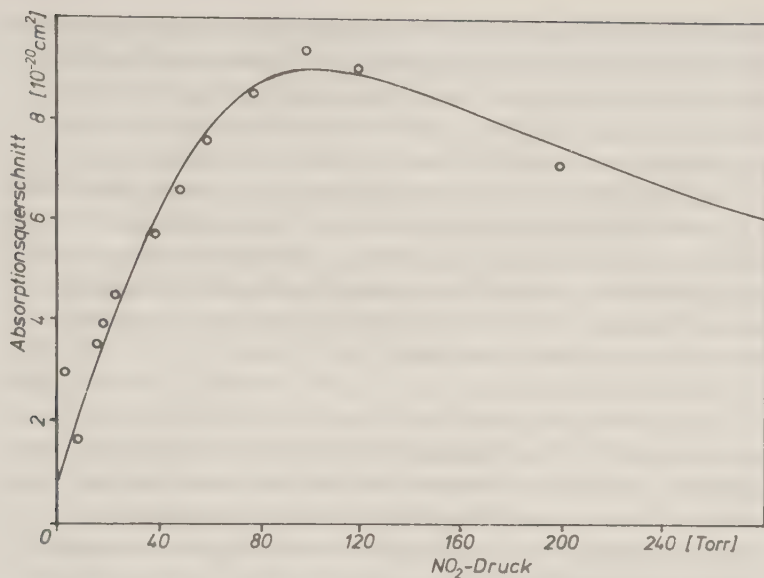


Abbildung 14: Eigendruckabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von NO_2 bei der 2P8 DF-Laserlinie (nach /28/)

5. Anwendung des Absorptionsverfahrens auf die Bestimmung von Fluorwasserstoff

Der Nachweis einer großen Anzahl von Koinzidenzen deutet den weiten Einsatzbereich des Absorptionsverfahrens an. An einem konkreten Beispiel soll die Durchführbarkeit demonstriert werden. Gravierender Bestandteil der Luftverunreinigungen, die von lokalisierten Quellen ausgestoßen werden, sind die Fluoride. Im wesentlichen werden sie von Kraftwerken, Metallherstellungsbetrieben und der Steine- und Erdenindustrie emittiert.

Der Fluorwasserstoff erfordert aufgrund starker toxischer Wirkung auf die Pflanzen der Umgebung solcher Punktquellen

besondere Beachtung (vgl. /29/). Verfahren zur Emissionskontrolle - aber auch zur Immissionsüberwachung - sind dringend erforderlich. Mit naßchemischen Methoden nach VDI-Richtlinie 2470 /3/ sind niedrige Fluorwasserstoffkonzentrationen nur bei langer Meßzeit zu erfassen; die Entwicklung eines Verfahrens mit Hilfe der Laserabsorptionsmethode, das wesentlich kürzere Meßzeiten und schnellere Auswertung bieten kann, erscheint notwendig. Zunächst müssen einige Vorüberlegungen gemacht werden, um das konkrete Problem der HF-Bestimmung mit dem Laserabsorptionsverfahren zu lösen.

Die Wahl des geeigneten Lasers fällt leicht: der HF-Laser zeigt mit dem nachzuweisenden Fluorwasserstoff optimale Koinzidenz von Absorptions- und Emissionslinie, da dieser Laser Übergänge, die vom Grundzustand ausgehen, aufweist. Die Absorption des Fluorwasserstoffs unter atmosphärischen Bedingungen ist bei den niedrigen Rotationsniveaus am größten; aus diesen Überlegungen ist dem kontinuierlichen HF-Laser mit den emittierten 1P3- und 1P4-Linien der Vorzug zu geben.

Das HF-Laserspektrum fällt in einen Bereich, in dem Wasser und Kohlendioxid eine große Anzahl von Absorptionslinien besitzen. Die hierdurch hervorgerufene Absorption muß also unbedingt berücksichtigt bzw. mitbestimmt werden.

5. 1. Absorptionsquerschnitte von H_2O , CO_2 und HF

Die genaue Kenntnis der Absorptionsquerschnitte der beteiligten Substanzen ist unumgänglich zur Auswertung der Fluorwasserstoffkonzentration notwendig. Literaturwerte für Wasser und Kohlendioxid sind nur in unzureichendem Maße vorhanden /30/, so daß die Absorption bei den HF-Laserlinien neu vermessen wurde. Insbesondere

wurde dabei auf die Einflüsse der Eigen- und Fremddruckverbreiterung bei realistischen atmosphärischen Bedingungen abgestellt.

Eine Absorptionszelle von 10,3 m Länge erlaubt, bei hinreichender Absorption niedrige Konzentrationen von Wasser und Kohlendioxid zu messen. Die Verwendung des kontinuierlichen HF-Lasers erfordert eine gegenüber Abbildung 11 veränderte Nachweiselektronik. Der Lichtstrahl des Lasers wird durch einen Chopper moduliert; die verstärkten Signale der Detektoren für Meß- und Referenzstrahl werden jeweils auf einen mit dem Chopper synchronisierten phasenempfindlichen Gleichrichter gegeben; durch einen analog arbeitenden Dividierbaustein kann das von der Laserleistung unabhängige Signal (I/I_0) direkt ausgegeben werden. Mit einer piezoresistiven Drucksonde erhält man den Absolutdruck als elektrisches Signal, so daß eine druckabhängige Messung erleichtert ist. Abbildung 15 zeigt die Meßanordnung mit dem kontinuierlichen Laser.

Wasserabsorptionsquerschnitte wurden bei realistischen Eigendrücken gemessen. Der Partialdruck des Wassers wurde über die Temperatur der Absorptionszelle eingestellt. Durch thermostatische Stabilisierung wurde sie auf $0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten; der Temperaturgradient entlang der Zelle lag unter $0,2^\circ\text{C}$, so daß der Partialdruck des Wassers auf 1 Prozent genau bekannt ist.

Eine fremddruckabhängige Messung des Absorptionsquerschnitts von Wasser bei einer Frequenz des HF-Lasers läßt sich durchführen, indem die Absorptionszelle mit einem Vorrat an flüssigem Wasser beschickt und mit Stickstoff auf einen hohen Gesamtdruck aufgefüllt wird. Während des langsamen Auspumpens wird in Abhängigkeit vom Druck die Transmission durch die Zelle registriert. Der Partialdruck des Wassers ist immer gleich dem Sättigungsdampfdruck, d. h. konstant. Das Ergebnis einer

solchen Messung zeigt Abbildung 16; die durchgehende Kurve zeigt eine Anpassung einer Lorentzlinie mit geeigneten Parametern an die Meßwerte. Da für die Auswertung atmosphärischer Messungen die Absorptionsquerschnitte bei verschiedenen Wasserdampfdrücken und unterschiedlichen Luftdrücken um den Normaldruck benötigt werden, enthält Tabelle 5 neben den für verschiedene Eigendrucke angegebenen Absorptionsquerschnitten bei 1013 mbar noch deren Änderung pro mbar Luftdruckschwankung. Mittels der angegebenen Werte kann der Absorptionsquerschnitt von Wasser für andere atmosphärische Bedingungen interpoliert werden.

Absorptionsquerschnittsmessungen von Kohlendioxid werden in ähnlicher Weise durchgeführt. Die Absorptionszelle wird hier allerdings bei einem festen Mischungsverhältnis von Kohlendioxid und Stickstoff langsam evakuiert,

Werden diese veränderten Versuchsbedingungen bei der Anpassung einer Lorentzlinie an die Meßwerte berücksichtigt, ermöglicht das Verfahren jedoch ebenso die Angabe der Absorptionsquerschnitte mit ihren Druckabhängigkeiten.

Für die Anwendung werden die Absorptionsquerschnitte für verschwindenden Eigendruck des Kohlendioxids und deren Abhängigkeit vom Luftdruck angegeben (Tabelle 5).

Bei der Bestimmung der Absorptionsquerschnitte des Fluorwasserstoffs kann im Prinzip wie beim Kohlendioxid vorgegangen werden. Aufgrund der resonanten Absorption liegen allerdings die Absorptionsquerschnitte des Fluorwasserstoffs um Größenordnungen höher, so daß eine 1 bis 10 cm lange Absorptionszelle genügt. Die Reaktivität des Fluorwasserstoffs führt zu Schwierigkeiten bei der Messung. Auch nach einer Passivierung der Zelloberfläche (Material: Monel) können Adsorptions- und Desorptionserscheinungen den HF-Partialdruck während der Messung verändern,

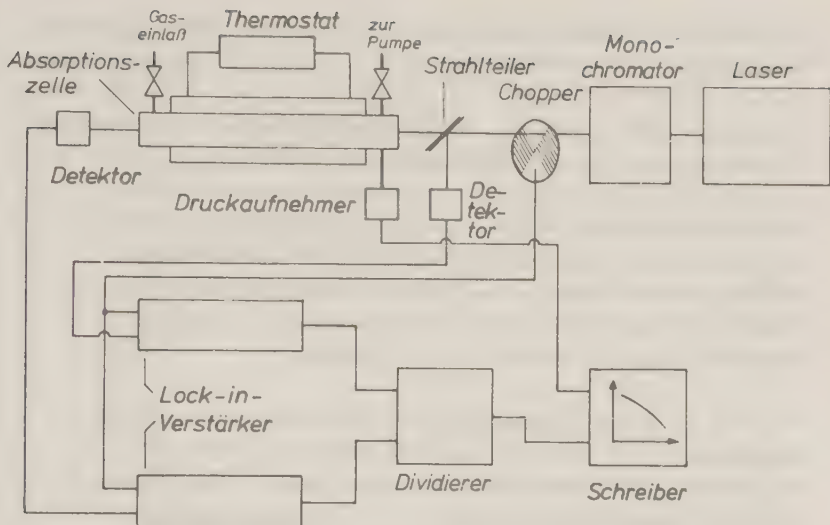


Abbildung 15: Anordnung zur Bestimmung von Absorptionsquerschnitten mit dem kontinuierlichen Laser

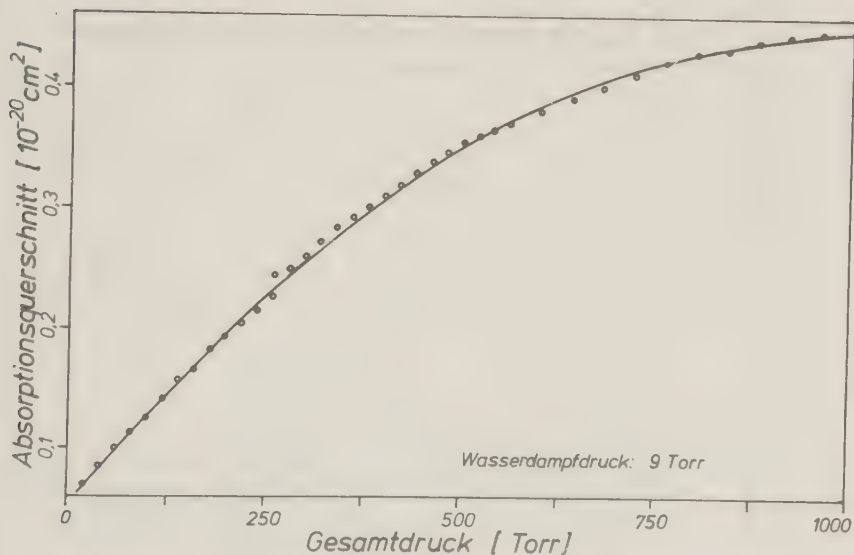


Abbildung 16: Fremddruckabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von Wasser bei der 1P6-Linie des HF-Lasers

so daß die Druckbestimmung bei niedrigen HF-Drücken mit Unsicherheiten behaftet ist.

Es liegen jedoch bereits detaillierte Messungen der Absorptionsquerschnitte von Fluorwasserstoff für die Linien des HF-Lasers vor /31, 32, 33/. Daher sind nur einige Werte nachgemessen worden. Die Werte stimmten innerhalb der durch die Unsicherheit im Partialdruck bestimmten Fehlergrenzen überein, so daß die Werte nach /31/ in Tabelle 5 übernommen wurden. Abweichungen zu anderen Autoren liegen im Bereich von 5 Prozent.

Bei von $T_s = 296$ K abweichenden Temperaturen T muß die Besetzung der jeweiligen unteren Zustände gemäß der Boltzmann-Verteilung berücksichtigt werden; dies führt zu einer Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts in folgender Form:

$$\sigma(T) = \sigma(T_s) \exp \left(\frac{hc/k \cdot E_u \cdot (T - T_s)}{(T \cdot T_s)} \right)$$

wobei E_u : die Energie des unteren Zustands bedeutet.
($hc/k = 1,438$ cm grad).

HF-Laserlinie	H ₂ O			CO ₂			HF		
	σ [10 ²⁰ cm ²]	7 Torr	10 Torr	$\Delta\sigma$ [10 ⁻²⁰ cm ²]	$\frac{d\sigma}{dp}$ [10 ²³ cm ² /Torr]	σ [10 ⁻²⁰ cm ²]	$\frac{d\sigma}{dp}$ [10 ²³ cm ² /Torr]	σ [10 ⁻²⁰ cm ²]	$\frac{d\sigma}{dp}$ [10 ²³ cm ² /Torr]
1P3	0,34		0,33	0,025	0,45	-	-	1111	-1,5
1P4	0,053		0,054	0,006	0,063	-	-	833	-1,1
1P5	2,21		1,89	0,02	1,0	1,4	1,6	499	-0,66
1P6	0,42		0,405	0,01	0,23	0,34	0,20	230	-0,3
1P7	0,138		0,133	0,008	0,1	0,48	0,5	100	-0,13
2P3	0,164		0,151	0,012	0,16	0,023	0,03	-	-
2P4	0,194		0,176	0,015	0,16	5,09	6,3	-	-
2P5	0,159		0,15	0,008	0,15	0,45	0,33	-	-
2P6	0,098		0,101	0,007	0,12	0,01	0,01	-	-
2P7	0,05		0,05	0,006	0,06	0,003	0,003	-	-

Tabelle 5: Absorptionsquerschnitte von H₂O, CO₂ und HF bei den HF-Laserlinien
(-: unter Nachweisgrenze)

5. 2. Messungen an der Abluft einer Aluminiumhütte

5. 2. 1. Prozesse bei der Aluminium-Elektrolyse

Zu den Hauptemittenten von Fluorwasserstoff gehören Betriebe in der Metallerzeugung. So wird die Umweltbelastung durch eine Aluminiumhütte hauptsächlich durch die Emission von Fluorwasserstoff hervorgerufen.

Bei der Aluminium-Elektrolyse treten verschiedene Prozesse auf, die eine Produktion von Fluorwasserstoff bewirken. In einem Elektrolyseofen ist die Kathode als Gefäß ausgebildet und enthält den geschmolzenen Elektrolyten und auch das gewonnene Aluminium. Die Anode taucht in den Elektrolyten ein. Anode und Kathode bestehen aus Kohlenstoff. Ausgangsprodukt für die Aluminiumgewinnung ist Aluminiumoxid. Wegen des hohen Schmelzpunktes (2050°C) setzt man für eine Schmelzflusselektrolyse Kryolith (Na_3AlF_6 , Schmelzpunkt 1000°C) zu. Der eutektische Punkt liegt bei 935°C und wird in einem Gemisch aus 18,5 % Aluminiumoxid und 81,5 % Kryolith erreicht. Aus dem Gemisch wird das Aluminiumoxid elektrolytisch zersetzt, da es mit 2,2 V die niedrigere Zersetzungsspannung besitzt. Es spielen sich - schematisiert - folgende Vorgänge ab:



Aus der Schmelze wird an der Kathode Aluminium abgeschieden, der Sauerstoff wird an der Anode frei. Der Kohlenstoff der Anode wird hierdurch oxidiert; aufgrund der hohen Temperaturen bildet sich Kohlenmonoxid, das an der Krustenoberfläche und am Saum der Anode praktisch quantitativ mit dem Luftsauerstoff zu Kohlendioxid

weiterverbrennt. Die zum Elektrolysevorgang nötige Energie stammt sowohl aus der zugeführten elektrischen Energie als auch aus der Anodenoxidation. Das flüssige Aluminium sammelt sich am Boden der Elektrolysezelle. Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit werden dem Elektrolyten in geringen Mengen andere Fluorsalze zugefügt; auch wird aus diesem Grund die Elektrolyse in einem aluminiumoxidarmen Gemisch bei etwa 950 bis 980 °C durchgeführt.

Im Rohgas einer Elektrolysezelle finden sich neben den Kohlenoxiden noch fluorhaltige Bestandteile: Durch die hohen Temperaturen verdampft ein Teil des Kryoliths und wird durch Feuchtigkeit aus der Luft oder von eingebrachten Ausgangsmaterialien hydrolisiert; dabei wird Fluorwasserstoff freigesetzt.

Bei fortgeschrittener Verarmung an Aluminiumoxid tritt unterhalb eines kritischen Wertes (ca. 1 %) der "Anodeneffekt" ein; dabei steigt die Spannung der Zelle von normalerweise 4 V auf 20 bis 40 V an. Dies führt zu einer Zersetzung der Fluorverbindungen.

Bei der Produktion von einer Tonne Aluminium werden ca. 30 kg Fluor freigesetzt, wobei je etwa die Hälfte vom Kathodenmaterial und vom Abgas aufgenommen wird. Im Abgas verteilt sich die Fluorabgabe wiederum etwa zur Hälfte auf staub- und auf gasförmige Komponenten, letztere bestehen zum überwiegenden Teil aus Fluorwasserstoff.

5.2.2. Apparativer Aufbau zur Messung der Fluorwasserstoffkonzentration am Luftaustritt der Ofenhalle

Die Feldmessungen an der Abluft von Elektrolyseöfen wurden bei den Vereinigten Aluminium-Werken in Norf bei Neuß durchgeführt. Die Laserabsorptionsapparatur war dort auf dem Dach der Ofenhalle 3 in einer Meßkabine (Abbildung 17) untergebracht. Die Absorptionsstrecke lag im freien Luftaustritt. Erfast und analysiert wurde die durchströmende Abluft der Halle; da diese Halle mit gekapselten Elektrolyseöfen ausgerüstet ist, ruft nur der Anteil des Zellenabgases die Fluorwasserstoffbelastung hervor, der durch Undichtigkeiten der Ofenabdeckung und bei der Bedienung der Öfen entweicht.



Abbildung 17: Ansicht der Meßkabine

Die genaue Lage der Absorptionsstrecke bzw. der Meßkabine relativ zu den Öfen ist aus den Abbildungen 18 und 19 zu ersehen. Hieraus ergibt sich, daß nicht die totale Emission durch die Hallenluft oder auch nur bestimmter Öfen gemessen wird. Insbesondere haben Windrichtung und -stärke einen Einfluß auf den erfaßten Teil der Emission.

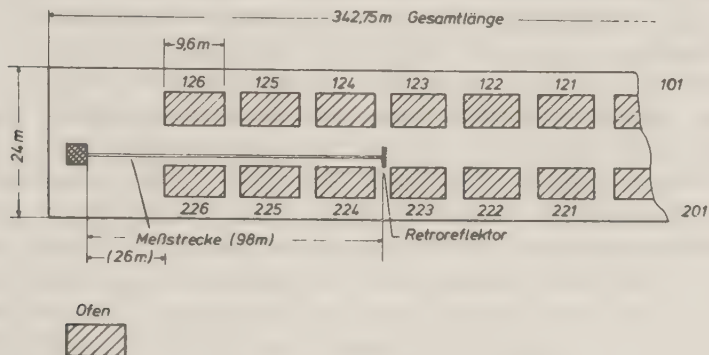


Abbildung 18: Aufsicht auf die Meßstrecke über den Elektrolyseöfen

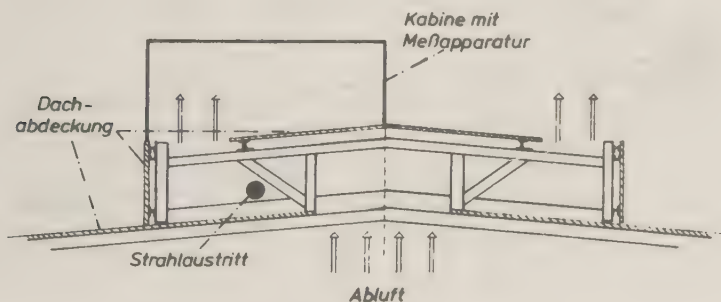


Abbildung 19: Schnitt durch den Luftaustritt der Ofenhalle mit Lage der Meßstrecke

Bei den Messungen am freien Querschnitt wurde mit einer Absorptionsapparatur nach Abbildung 20 gearbeitet. Der durch einen Chopper modulierte Strahl des kontinuierlichen HF-Lasers wird mittels eines Strahlteilers auf einen Referenzdetektor reflektiert, der als Monitor für die Ausgangsleistung des Lasers dient. Der durchgehende Strahl wird durch ein Teleskop aufgeweitet, um die Strahldivergenz herabzusetzen. Der von einem Retroreflektor zurückgeworfene Strahl durchläuft wiederum das Teleskop und wird über den Strahlteiler auf einen zweiten Detektor fokussiert. Der Monochromator wird zur Messung mit einem Motor über einen vorgegebenen Wellenlängenbereich gefahren. Die Signale der beiden Detektoren werden jeweils auf einen Verstärker und phasenempfindlichen Gleichrichter gegeben und dann auf einem Zweikanalschreiber aufgezeichnet.

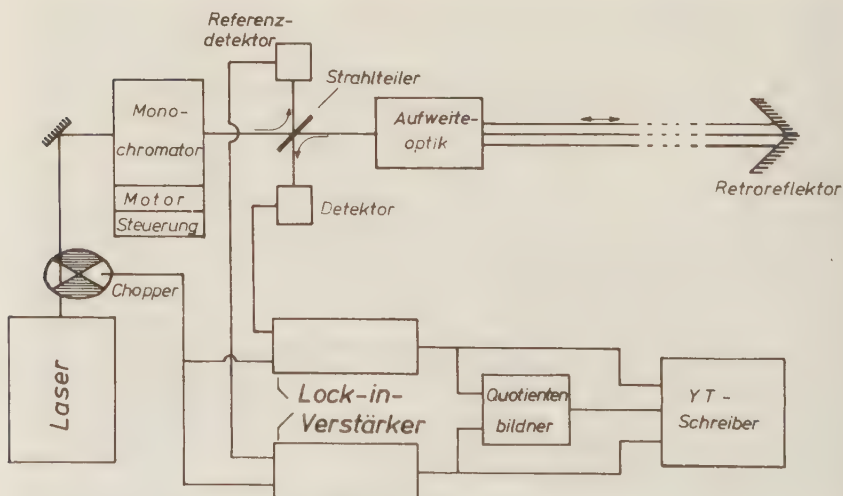


Abbildung 20: Anordnung zur Messung der Fluorwasserstoffkonzentration in der Hallenabluft

Für Vergleichsmessungen mit dem naßchemischen Verfahren nach VDI-Richtlinie 2470 /3/ wurde die Apparatur leicht verändert. Um zu gewährleisten, daß von allen Verfahren dieselbe Abluft erfaßt wurde, wurde eine Absorptionszelle aus PVC-Rohr benutzt, durch die die Luft ständig hindurchgeblasen wurde. Der Luftaustausch erfolgte innerhalb weniger Sekunden; dabei sind Reaktionen der Luft mit der Rohrwandung vernachlässigbar. Mit einem Schlauch an der Einlaßseite war eine Probennahme an verschiedenen Orten möglich.

Kurz vor dem Luftaustritt aus der Absorptionszelle wurden die Proben für die naßchemischen Messungen entnommen. Die Messungen wurden vom Landesamt für Immissions- und Bodennutzungsschutz (heute: Landesamt für Immissionsschutz), Essen, sowie von den Vereinigten Aluminium-Werken durchgeführt. Die Anordnung ist in Abbildung 21 dargestellt; die Strahlführung wurde den veränderten Erfordernissen angepaßt.

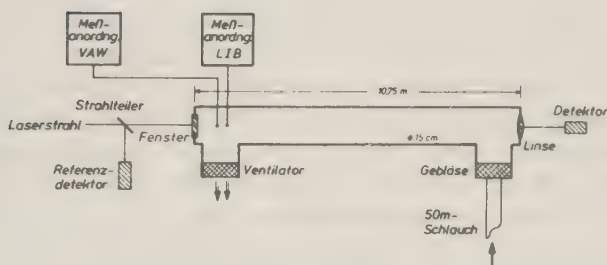


Abbildung 21: Meßanordnung bei den Vergleichsmessungen

5. 3. Ergebnisse der Feldmessungen

5. 3. 1. Messungen am freien Querschnitt

In der freien Hallenabluft wurde mit Hilfe eines Retro-reflektors gemessen. Meßstrecken bis zu 98 m wurden als Absorptionsweg eingesetzt.

Für eine Messung wird das Spektrum des Lasers registriert; Laserausgangsintensität und über die Meßstrecke transmittierte Intensität der verwendeten Linien wird dem Schreiberprotokoll entnommen und in einen Rechner eingegeben. Die Auswertung erfolgt wie in Abschnitt 3.1. beschrieben. Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 22 bis 27 dargestellt. Sie zeigen die gemessenen Fluorwasserstoffkonzentrationen. Die Konzentration des Wassers schwankt nur geringfügig; dies ist verständlich, da Wasser nicht im Prozeß der Aluminium-Elektrolyse entsteht bzw. umgesetzt wird. Die Konzentration wird deshalb im wesentlichen durch die Witterungsbedingungen bestimmt.

Bei Bedienungen an den Elektrolyseöfen - wie Krustenbrechen, Metallsaugen, Beschicken mit Oxid und Behebung von Anodeneffekten - ist deutlich eine Korrelation zur Fluorwasserstoffkonzentration zu erkennen (Abbildungen 26 und 27). Unter den Abbildungen sind Auszüge aus dem Ofenprotokoll notiert, die angeben, wann welcher Ofen bedient wurde. Obwohl die Angaben einen Fehler bis zu 15 min besitzen und die Strömungsverhältnisse in der Halle und am Luftaustritt nicht genau bekannt sind, läßt sich ein Anstieg der Fluorwasserstoffkonzentrationen mit Aktivitäten an nahegelegenen Öfen erklären. Insbesondere sind die Anodeneffekte für einen starken Anstieg verantwortlich; hierbei wird bei geöffnetem Ofen die Kruste gebrochen und die Anode mit Preßluft

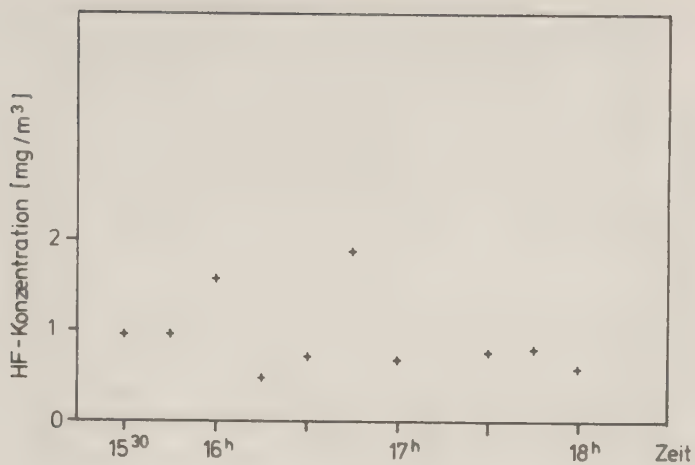


Abbildung 22: Messung der HF-Konzentration (10. 5. 76)

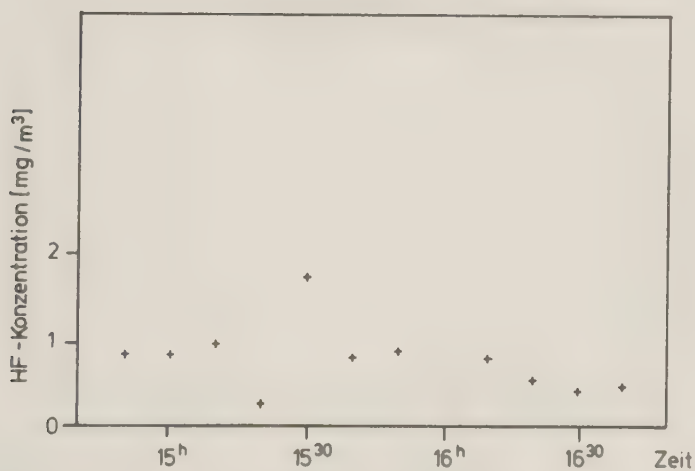


Abbildung 23: Messung der HF-Konzentration (11. 5. 76)

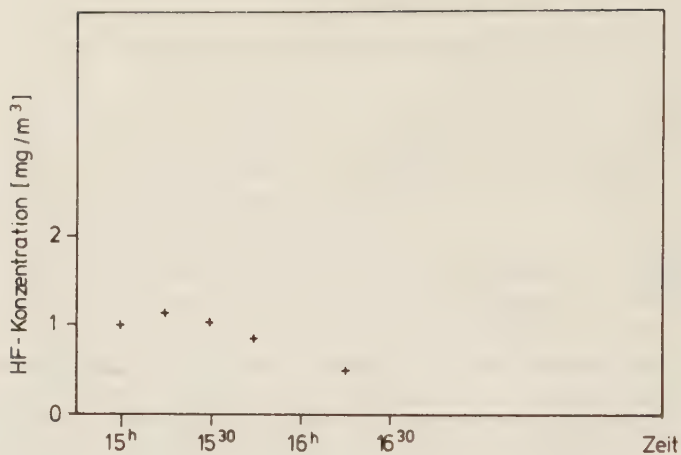


Abbildung 24: Messung der HF-Konzentration (24. 5. 76)

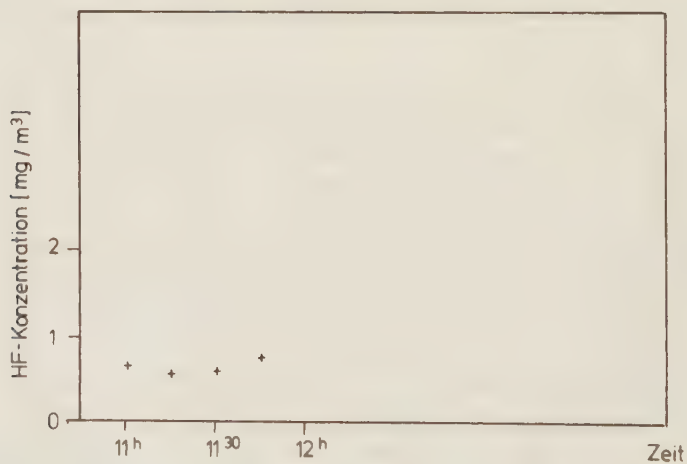


Abbildung 25: Messung der HF-Konzentration (26. 5. 76)

abgeblasen. Ein austretender Schwall Rohgas, das während des Anodeneffekts einen besonders hohen Anteil an Fluorwasserstoff enthält, verursacht Spitzen mit bis zu zehnfach über der normalen Emission liegenden Werten. Durch den schnellen Luftaustausch in der Halle (etwa vierzigmal je Stunde) sinkt die hohe Konzentration innerhalb weniger Minuten wieder auf den vorherigen Wert (Abb. 26 und 27).

Entsprechend dem Anstieg der Fluorwasserstoffkonzentration läßt sich ein ähnliches Verhalten der Kohlendioxidkonzentration feststellen. Für dieselbe Meßserie wie in Abbildung 27 ist in Abbildung 28 die gemessene Kohlendioxidkonzentration dargestellt (Der Anstieg gegen Ende der Meßzeit ist eventuell auf einen unterhalb der Meßstrecke stehenden Lastkraftwagen mit laufender Maschine zurückzuführen.).

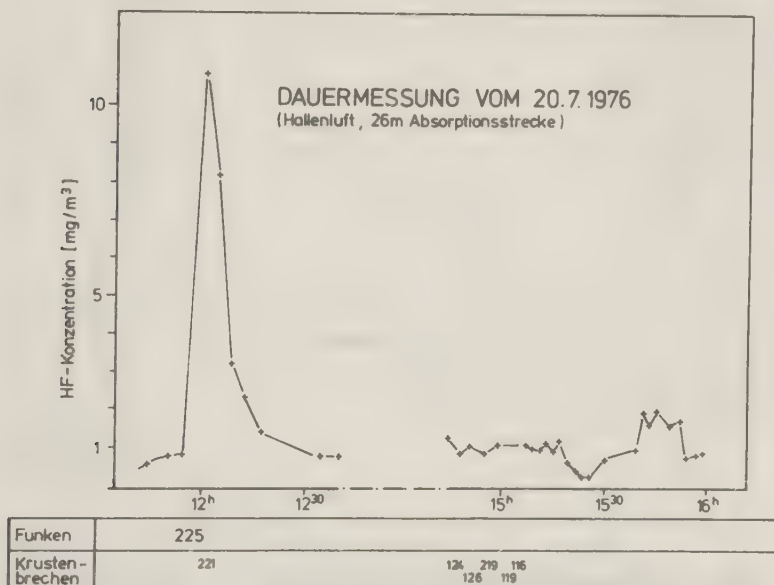


Abbildung 26: Messung der HF-Konzentration (20. 7. 76)

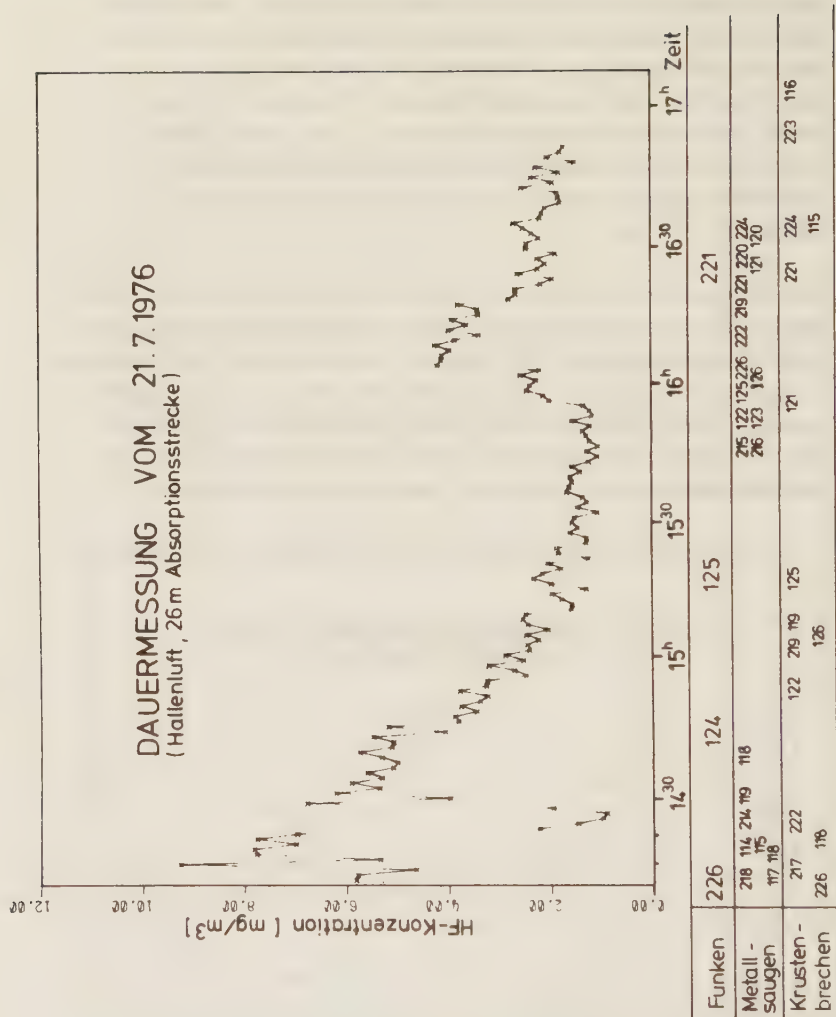


Abbildung 27: Messung der HF-Konzentration (21. 7. 76)

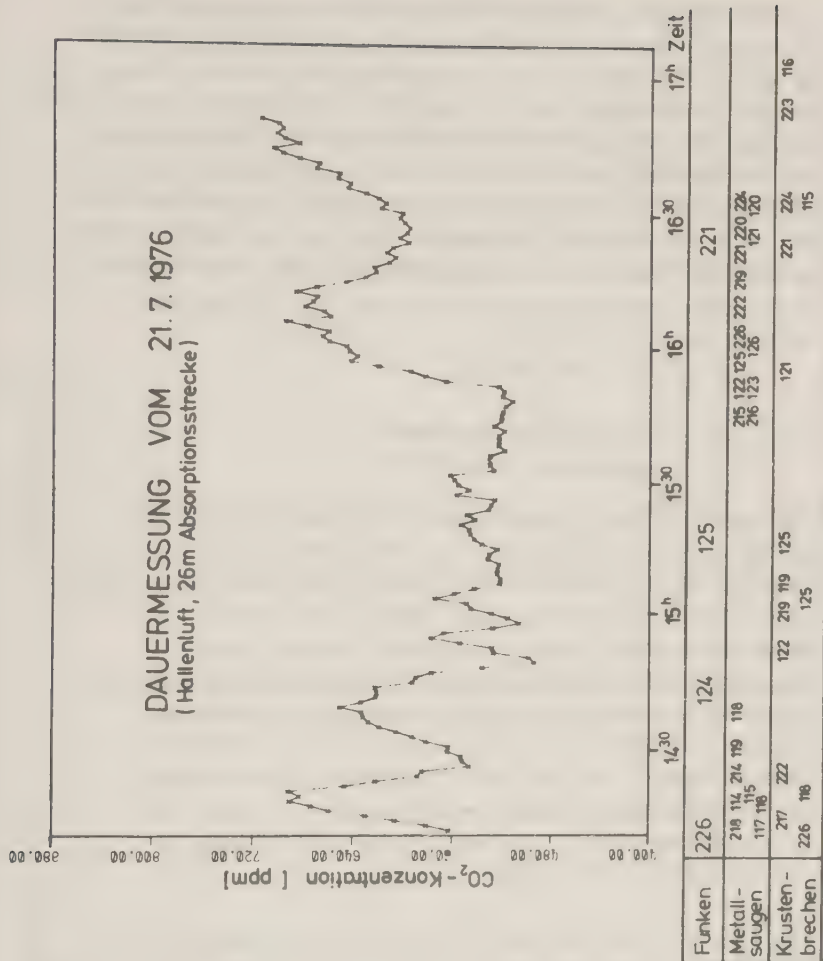


Abbildung 28: Messung der CO_2 -Konzentration (21. 7. 76)

Berücksichtigt man die Fehler der Wirkungsquerschnitte, so ergibt sich durch Fehlerfortpflanzung unter Vernachlässigung der Fehler bei der Messung ein systematischer Fehler in Höhe von etwa 3 Prozent (jedoch maximal $0,2 \text{ mg/m}^3$) bei den Fluorwasserstoffkonzentrationen (unter Annahme von 400 ppm CO_2 und 10 Torr Wasser); die Wasser- und Kohlendioxidkonzentrationen beinhalten systematische Fehler von 6 Prozent. In jeweils etwa halber Größe kommen noch Fehler der Einzelmessung hinzu, verursacht z. B. durch Ableseungenauigkeiten bei der Auswertung der Schreiberprotokolle.

5. 3. 2. Vergleich mit Messungen nach naßchemischen Verfahren

Zum Vergleich der Fluorwasserstoff-Meßmethoden wurden einige Vergleichsmessungen von der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz (LIB) und von den Vereinigten Aluminium-Werken (VAW) durchgeführt. Die Verwendung eines Absorptionsrohres stellte sicher, daß von allen Meßstellen Gas gleicher Konzentration untersucht wurde; je eine Apparatur zur Probennahme von der LIB und den VAW waren an die Absorptionszelle angeschlossen. Mit dem Einfüllschlauch konnte Abgas an verschiedenen Stellen entnommen und die Fluorwasserstoffkonzentration in etwa eingestellt werden, so daß ein weiter Meßbereich verglichen wurde.

Die naßchemischen Verfahren nach der VDI-Richtlinie 2470 werden folgendermaßen durchgeführt: Ein definiertes Volumen des zu untersuchenden Probegases wird über ein beheiztes Filter zur Staubabscheidung durch Waschflaschen mit Natriumhydroxidlösung gesaugt. Die Analyse der Fluorionenkonzentration in der Absorberlösung wird entweder direkt potentiometrisch mit einer fluorsensitiven Elektrode durchgeführt oder aber nach Wasserdampfdestillation

durch Bildung eines Alizarin-Farbkomplexes photometrisch bestimmt.

Bei den Vergleichsmessungen erstreckten sich die Probenahmen in den Absorptionslösungen jeweils über 15 bis 30 min. Die Abbildungen 29 bis 36 zeigen die während dieser Zeiten mit dem Laserabsorptionsverfahren aufgenommenen Meßwerte für die Fluorwasserstoffkonzentration. Tabelle 6 faßt die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zusammen.

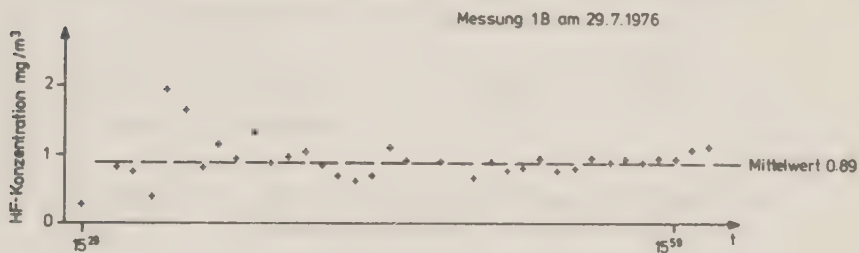


Abbildung 29: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 29. 7. 76, 15²⁰ Uhr

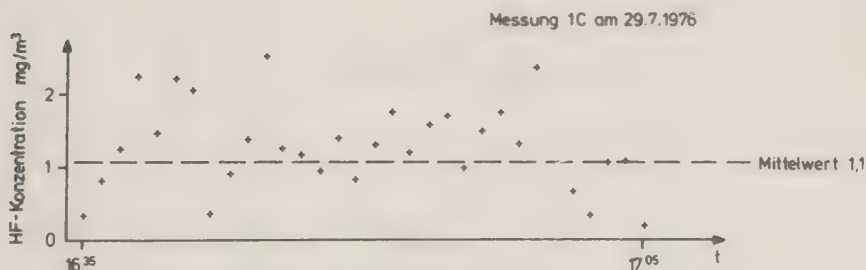


Abbildung 30: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 29. 7. 76, 16³⁵ Uhr

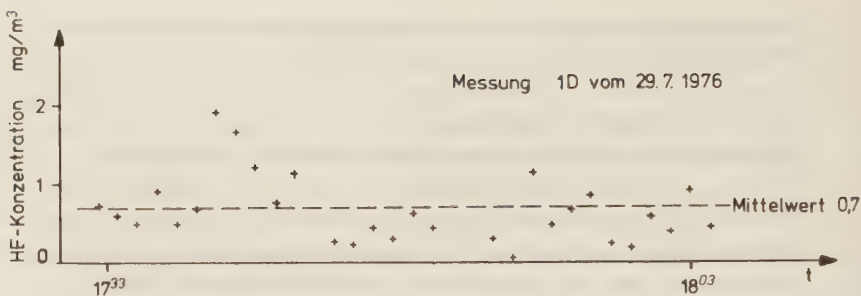


Abbildung 31: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 29. 7. 76, 17³³ Uhr

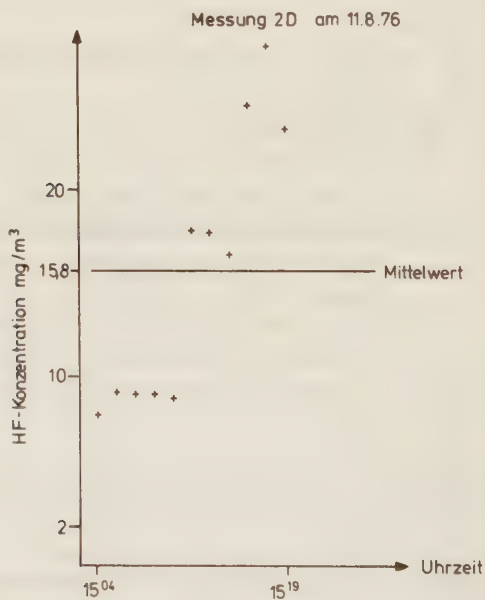


Abbildung 32: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 15⁰⁴ Uhr

Messung 2E am 11.8.76.

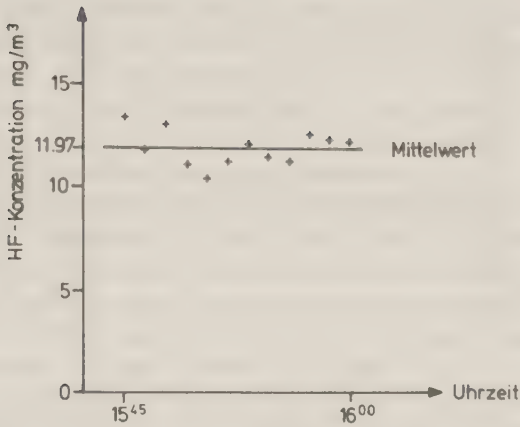


Abbildung 33: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 15⁴⁵ Uhr

Messung 2F am 11.8.76

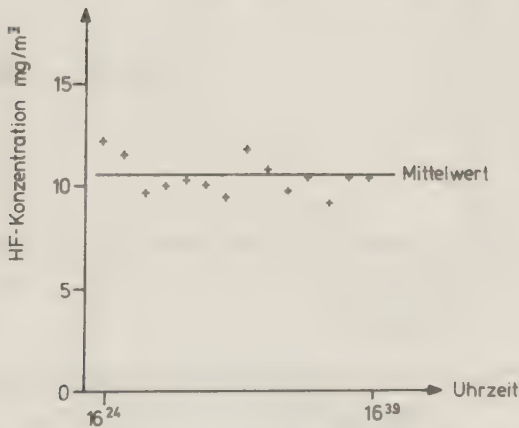


Abbildung 34: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 16²⁴ Uhr

Messung 2G am 11.8.76

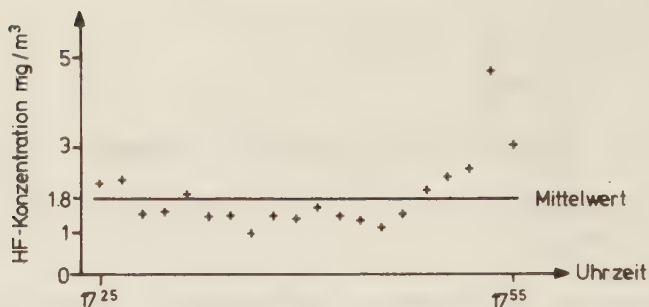


Abbildung 35: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 17⁴⁵ Uhr

Messung 2H am 11.8.76

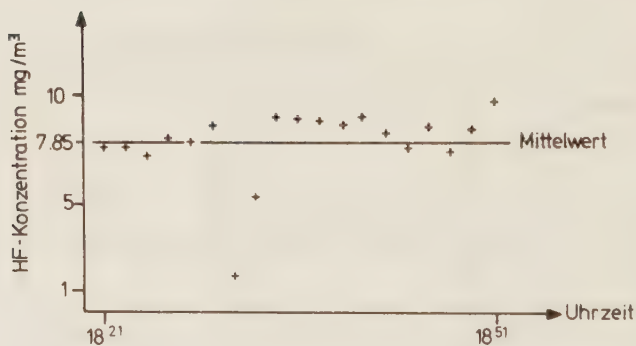


Abbildung 36: HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 18²¹ Uhr

Eine Bewertung der erzielten Meßergebnisse soll im folgenden durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Laserabsorptionsmethode stimmen zwar nicht mit den naßchemisch erzielten überein; sie liegen jedoch im Fehlerbereich bzw. zwischen den mit den beiden chemischen Meßanparaturen gewonnenen Werten. Aufgrund der hohen Fehler des naßchemischen Verfahrens läßt sich bei niedrigen Werten keine Aussage ablesen. Die Messungen bei erhöhten Konzentrationen, bei denen die Luft mit Hilfe des Schlauchs aus der Nähe eines Ofens abgesaugt wurde, sind in Abbildung 37 noch einmal graphisch aufgetragen. Dabei kann eine signifikante Proportionalität zwischen den Laserdaten und den LIB-Werten festgestellt werden; der Proportionalitätsfaktor beträgt 1,6.

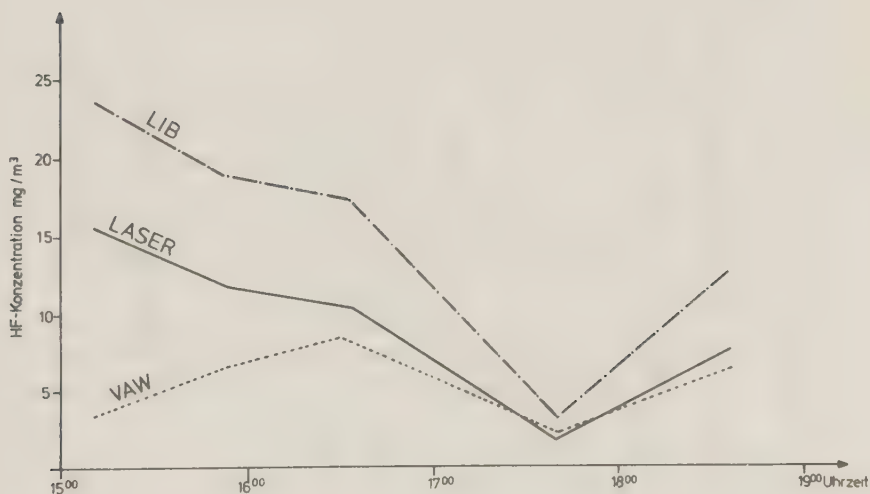


Abbildung 37: Ergebnisse der Vergleichsmessungen vom 11.8.76

Messung		LIB	VAW	[mg/m ³]	Laser		Bemerkungen
Datum	Uhrzeit				CO ₂ -Konz. [ppm]	H ₂ O-Konz. [ppm]	
29.07.76	15 ²⁹ -15 ⁵⁹	0,42±0,4	-	0,9±0,01	586±14	8,1	Abluft, Ofenkontrolle
29.07.76	16 ³⁵ -17 ⁰⁵	1,28±0,4	-	1,1±0,09	591±18	8,55	Abluft, Krusteberechen
29.07.76	17 ³³ -18 ⁰³	1,35±0,4	-	0,7±0,02	470±19	8,3	Abluft, Tore geöffnet
11.08.76	15 ⁰⁴ -15 ¹⁹	23,8±0,4	3,5±1,2	15,8	2550	8,0	Absaugung mit
11.08.76	15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	19,0±0,4	6,9±1,2	12,0±0,08	2355±75	8,45	Schlauch
11.08.76	16 ²⁴ -16 ³⁹	17,6±0,4	8,6±1,2	10,6±0,09	2130±90	8,82	an verschiedenen
11.08.76	17 ²⁵ -17 ⁵⁵	3,3±0,4	2,3±1,2	1,8±0,05	480±24	9,12	Stellen nahe am
11.08.76	18 ²¹ -18 ⁵¹	13,0±0,4	6,7±1,2	7,8±0,21	1035±60	8,86	Ofen

Tabelle 6: Ergebnisse der Vergleichsmessungen

Mögliche Erklärungen für die Abweichung der mit den verschiedenen Apparaturen gewonnenen Ergebnisse sind folgende:

Die Meßapparatur der VAW war über einen längeren Schlauch aus Silikonkautschuk angeschlossen; Adsorption an den Schlauchwandungen hat möglicherweise den tatsächlich vorhandenen Fluorwasserstoff festgehalten und nicht zur Absorberlösung gelangen lassen. Bei der niedrigeren Konzentration wurde Fluorwasserstoff vom Schlauch desorbiert und erhöhte das Meßergebnis.

Das naßchemische Verfahren bestimmt alle hydrolysisierbaren gasförmigen Fluorverbindungen, wohingegen das Laserabsorptionsverfahren nur den in gasförmiger und monomolekularer Form vorkommenden Fluorwasserstoff erfassen kann. Auch kann eine Desorption des Fluorwasserstoffs aus dem am Filter abgeschiedenen Staub die chemisch bestimmte Fluorionenkonzentration erhöht haben. Die Filter scheiden während der Messung eine hohe Staubmenge ab. Am freischwebenden Staub angelagerter Fluorwasserstoff kann auf dem Filter wieder abgegeben werden. Da die beiden Apparaturen verschiedene Filter verwendeten - die LIB benutzte ein unbeheiztes Feinfilter, während die VAW ein beheiztes Quarzwollefilter einsetzte -, könnte hierin sowohl eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Apparaturen untereinander als auch gegenüber dem Laserabsorptionsverfahren liegen.

Hier können nur Vermutungen über die Abweichungen angestellt werden. Genaue schlüssige Aussagen könnten nur gezielte Tests unter Laborbedingungen erbringen.

6. Ausblick
6. 1. Apparative Verbesserungen

Die Erfahrungen, die bei den Messungen gewonnen worden sind, legen folgende apparative Verbesserungen nahe:

1. Einsatz eines Prozeßrechners
2. Verwendung eines Polychromators und einer Vielfach-Detektoranordnung.

Entscheidende Vorteile in der Anwendbarkeit des Laser-absorptionsverfahrens zur Bestimmung von Fluorwasserstoff bietet der Einsatz eines Prozeßrechners, da die Auswertung der Messung durch den on-line-Betrieb beschleunigt wird. Die Meßergebnisse stehen damit wenige Sekunden nach der Messung in jeder gewünschten Form bereit.

Der kontinuierliche HF-Laser emittiert seine verschiedenen Spektrallinien simultan. Es ist also prinzipiell eine gleichzeitige Messung auf mehreren Wellenlängen möglich. Mit dem Einsatz eines lichtstarken Polychromators und einer Mehrfach-Detektoranordnung (linear array) läßt sich dies erreichen. Da sowohl die Ausgangsintensität als auch die Intensität nach Durchlaufen der Strecke bestimmt werden muß, eine doppelte Polychromator-Detektor-Anordnung jedoch sehr kostspielig ist, kann eine Trennung von Referenz- und Meßsignal elektronisch durchgeführt werden. Dazu wird der Referenzstrahl durch einen Chopper mit der Frequenz ω und der über die Absorptionsstrecke geführte Strahl mit der doppelten Frequenz moduliert. Die Wahl der doppelten Frequenz ist nicht zwingend notwendig, ermöglicht jedoch einmal einen konstruktiv einfachen Aufbau und führt zum anderen zur optimalen Trennung der Signale in den beiden Frequenzen. Beide Strahlen werden kollinear auf den Eintrittsspalt des Polychromators justiert. Das Signal eines Detektors wird parallel auf zwei Lock-in-Verstärker gegeben, die als Referenz die

Frequenz ω bzw. 2ω erhalten. Den Aufbau der vorgeschlagenen Anordnung zeigt Abbildung 38. Die Auswerteelektronik ist in Abbildung 39 weiter aufgegliedert. Man erkennt die wesentlichen Baugruppen: Verstärker und phasenempfindliche Gleichrichter für die verschiedenen Spektrallinien jeweils für Referenz- und Meßsignal, Multiplexer und Analog-Digital-Wandler als Interface zum Rechner, Rechner, Ausgabeeinheiten, wie z. B. analoge Ausgabe über graphisches Display oder Schreiber, digitale Ausgabe über Drucker oder Bandgerät.

Die Anzahl der verwendeten Spektrallinien hängt wesentlich von der Aufgabenstellung ab. Wenn die Apparatur nur zur Bestimmung der Fluorwasserstoffkonzentration ausgelegt werden soll, können drei Linien des HF-Lasers (1P4, 2P3, 2P6) ausreichen. Für jede Linie müssen ein Detektorelement, zwei Lock-in-Verstärker und zwei Kanäle des Multiplexers zur Verfügung gestellt werden.

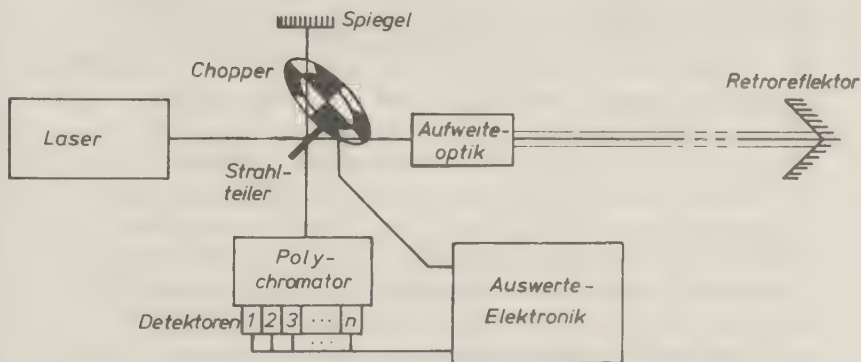


Abbildung 38: Verbesserte Absorptionsapparatur mit dem kontinuierlichen Laser

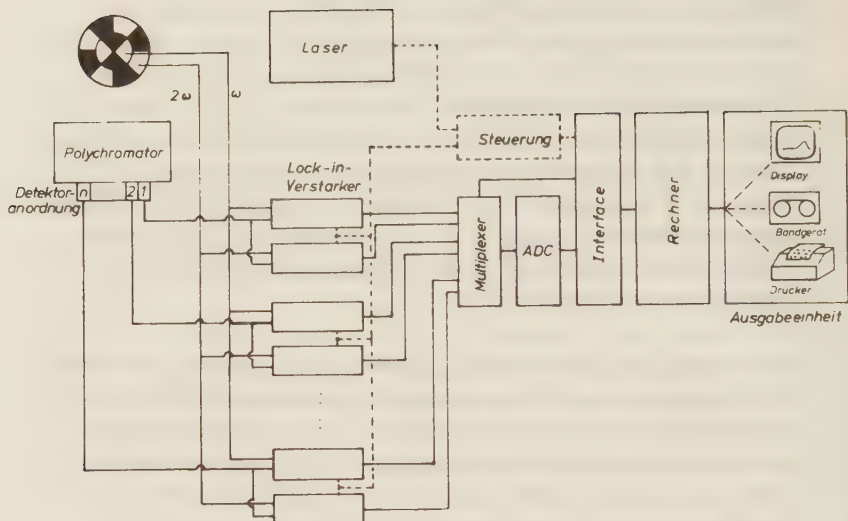


Abbildung 39: Auswertelektronik der verbesserten Apparatur

In einem automatischen Betrieb könnten Lock-in-Verstärker mit rechnergesteuerter Verstärkung vorgesehen werden. Bei schwankenden Intensitäten kann dann stets die optimale Verstärkung gewählt werden, so daß die größtmögliche Meßgenauigkeit der Elektronik gewährleistet ist. Als Rechner kann ein Mikroprozessor Verwendung finden. Für die Minimalkonfiguration werden die Zentraleinheit, Programmspeicher, Multiplexer, ADC, Interface und ein Fernschreiber benötigt. Neben der Datenerfassung und -auswertung könnten noch Steuerung und Überwachung des Laserbetriebs vom Rechner übernommen werden. Die Messung erfolgt rechnergesteuert: Der Rechner ruft nacheinander über den Multiplexer die Signale von Referenz- und Meßstrahl der verschiedenen Spektrallinien ab; dies kann innerhalb von weniger als einer Millisekunde geschehen, so daß eine exakt gleichzeitige Messung über Sample-and-Hold-Schaltungen überflüssig ist. Mit den Übernomme-

nen Intensitätswerten kann direkt eine rechnerische Auswertung erfolgen und das Ergebnis auf einer Ausgabereinheit zur Verfügung gestellt werden. Nach etwa einer halben bis einer Sekunde wäre eine erneute Übernahme der Meßsignale möglich, so daß durch diese hohe Meßfolge auch schnelle Veränderungen der Konzentrationen im Abgasstrom erfaßt werden können.

Faßt man die Eigenschaften des Laserabsorptionsverfahrens zur Fluorwasserstoffbestimmung zusammen, so läßt sich feststellen: Trotz der nicht genau geklärten Diskrepanzen zu chemischen Verfahren stellt die Laserabsorptionsmethode ein voll konkurrenzfähiges Verfahren zu den bereits vorhandenen Methoden dar.

Es ist bei Einsatz eines on-line-Rechners diesen noch eindeutiger überlegen:

1. Die Ergebnisse stehen sofort zur Verfügung.
2. Eine kontinuierliche Messung erlaubt Dauerüberwachungen.
3. Gegenüber punktuellen Messungen können Meßstrecken überwacht werden.
4. Die sehr kurze Meßdauer erlaubt Messung und Kontrolle von kurzzeitigen Emissionsspitzen.

6. 2. Anwendungserweiterungen

Die Laserabsorptionsapparatur für die Fluorwasserstoffbestimmung ist aufgrund des verwendeten Lasers (der mit geeigneten Spiegeln und Gasen auch als DF- und HCl-Laser betrieben werden kann) mit geringem Aufwand zur Messung von Chlorwasserstoff umzurüsten. Chlorwasserstoff steht mit 0,5 Prozent der industriellen Emission anorganischer Luftverunreinigungen an sechster Stelle /35/. Emittenten sind beispielsweise Müllverbrennungsanlagen.

Zur Messung des Chlorwasserstoffs können Koinzidenzen von Emissionslinien des DF-Lasers mit Absorptionen des $H^{37}Cl$ -Isotops herangezogen werden /40/; die resultierende Nachweisgrenze unter den Kriterien nach 4. 2 liegt bei etwa 0,1 ppm Chlorwasserstoff (Gesamtmenge bei natürlicher Isotopenhäufigkeit). Analog zur Fluorwasserstoffbestimmung bietet sich jedoch die Möglichkeit, die Absorption in Resonanz auszunützen, indem man den HCl-Laser einsetzt. Obwohl die Absorptionsquerschnitte des Chlorwasserstoffs geringfügig kleiner als beim Fluorwasserstoff sind /34/, ergibt sich eine wesentlich höhere Meßgenauigkeit und Nachweisempfindlichkeit, da die Frequenzen des HCl-Lasers in ein atmosphärisches Fenster fallen und keine Querschnittsensitivitäten durch natürliche Luftbestandteile zu korrigieren sind. Unter obigen Kriterien lassen sich ca. 5 ppb Chlorwasserstoff (Gesamtmenge) als Nachweisgrenze abschätzen. Es ist eine isotopenspezifische Messung möglich: für $H^{35}Cl$ errechnet sich eine Nachweisempfindlichkeit von 3,5 ppb; bei $H^{37}Cl$ erhöht sich die Grenze auf 10 ppb.

Für die wesentlichsten Luftverunreinigungen können mit geeigneten Festfrequenzlasern Nachweisapparaturen konzipiert werden; aber auch für spezielle Probleme wie den gezielten Nachweis von einzelnen Kohlenwasserstoffen läßt sich die Anwendbarkeit des Laserabsorptionsverfahrens abschätzen.

Durch den Einsatz gepulster Laser ist das Verfahren zum monostatischen System ausbaubar. Messungen von Wasserdampfverteilungen sind mit dem CO_2 -Laser über Entfernungen von mehreren Kilometern mit Hilfe einer LIDAR-Anordnung durchgeführt worden /36/.

Das Laserabsorptionsverfahren - sei es über feste Meßstrecken oder nach dem LIDAR-Prinzip - bietet die Lösung vieler Probleme der Messung von Luftverunreinigungen. Im heutigen Stadium der Entwicklung stellen die leicht

handhabbaren Festfrequenzlaser im nahen und mittleren Infrarot bereits geeignete Lichtquellen für einen breiten Anwendungsbereich dar. Dennoch wäre ein kontinuierlich durchstimmbarer, schmalbandiger und leistungsstarker Laser im gleichen Spektralbereich - unproblematisch zu betreiben - eine unschätzbare Verbesserung; mit einem solchen "Farbstofflaser des Infraroten" könnte zu jedem Meßproblem eine optimal maßgeschneiderte Lösung entworfen werden.

A n n a n g

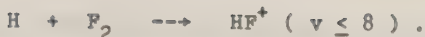
A) Der kontinuierliche HF-Laser

a) Prinzip

Der HF-Laser gehört zu den chemischen Lasern, d. h. er ist ein Laser, bei dem die Besetzungsinversion mit Hilfe einer exothermen Reaktion aufgebaut wird. HF-Laser sind mit verschiedenen Reaktionen verwirklicht worden /37/. Die meistverwendete Reaktion ist die folgende, mit der auch der hier aufgebaute Laser arbeitet:



Die Aktivierungsenergie E_A für die Reaktion ist mit 7,12 kJ/mol sehr niedrig. Die Reaktionsenthalpie $-\Delta H$ beträgt 132,3 kJ/mol. Zwei Drittel der freiwerdenden Energie werden in Anregung von Vibrationen des Produktmoleküls HF umgesetzt. Die verfügbare Energie $E_A - \Delta H$ ermöglicht Besetzung von Vibrationen bis zur Quantenzahl $v = 3$ im elektronischen Grundzustand. Die Verteilung in den Rotationsniveaus befindet sich unter den Betriebsbedingungen des Lasers praktisch im thermischen Gleichgewicht, da dies durch Rotationsrelaxation sehr schnell erreicht wird. Somit können Linien, an denen niedrige Rotationszustände beteiligt sind, also durch niedrige Temperatur der Partner bei der Reaktion erreicht werden. F-Atome werden meist durch die Dissoziation von Schwefelhexafluorid z. B. mit einer Mikrowellenanregung erzeugt. Als Ausgangsprodukt wird das ungefährliche Schwefelhexafluorid dem aggressiven Fluor vorgezogen. Fluor führt zu nur geringfügig höheren Ausbeuten, jedoch zu zusätzlichen Laserübergängen unter Beteiligung höherer Schwingungsniveaus durch die Kettenreaktion



Da zum kontinuierlichen Betrieb eines Lasers die Besetzungsinversion aufrechterhalten werden muß, findet die Reaktion in einem Strömungskanal statt, durch den das mit Helium als Trägergas vermischte und dissoziierte Schwefelhexafluorid mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 250 bis 400 m/s hindurchströmt; transversal wird Wasserstoff zugemischt. Die optimale Besetzungsinversion liegt kurz (ca. 3 mm) hinter der Injektionszone. Konkurrierend zur stimulierten Emission baut die Stoßdesaktivierung sehr schnell die Besetzungsinversion ab. Daher wird die Reaktion bei niedrigen Gasdrücken (ca. 2 bis 4 Torr) und hohen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt.

b) Aufbau

Ausgehend von einer bewährten Konstruktion /38, 39/ wurde ein HF-Laser mit Mikrowellenanregung und Strömungskanal aufgebaut. Der Laserkopf besteht aus dem Körper mit dem Strömungskanal und den Düsen für die Wasserstoffinjektion, den Flanschen für den Vakuumanschluß und für den Gaseinlaß mit der Mikrowellenanregung sowie dem Laserresonator. Einen Schnitt durch den Laser zeigt Abb. A1. Der Resonator besteht aus zwei dielektrisch bedampften Spiegeln. Der totalreflektierende Spiegel ($R = 99,8\%$) ist innerhalb des Reaktionsraumes angebracht, der Auskoppelspiegel mit einer Transmission von 10 Prozent befindet sich in einem evakuierten Verlängerungsarm und ist durch ein Brewsterfenster aus Kalziumfluorid vom Reaktionsraum abgetrennt. Interner Spiegel und Brewsterfenster werden mit Helium gespült; dadurch wird vermieden, daß sich in den Toträumen vor den optischen Komponenten Fluorwasserstoff im Grundzustand ansammelt, der die Emission der Linien aus dem ersten Vibrationszustand (1-P-Linien) verhindert.

Die Resonatorlänge von 1 m wurde gewählt, damit mehrere Resonatormoden unter dem Verstärkungsprofil des Fluorwasserstoffs liegen. Der Verlängerungsarm ist evakuiert, da Wasser- und Kohlendioxidabsorptionen das Laserspektrum beeinflussen würden. Da die Laserlinien kaskadenartig auseinander hervorgehen, würden nicht nur die direkt absorbierten Linien (1P5, 2P4) betroffen.

Am Gaseinlaß wird die Mikrowellenleistung (insgesamt 400 W, 2450 MHz) aus zwei kommerziellen Mikrowellengeräten über zwei Resonatoren eingekoppelt; durch die darin eingesteckten Quarzrohre ($\varnothing_i = 9$ mm) strömt das Gemisch aus Schwefelhexafluorid und Helium. Das Gasgemisch expandiert auf den Querschnitt des Strömungskanals (100 mm x 4,5 mm); dort wird von beiden Seiten Wasserstoff aus insgesamt 188 Düsen mit 0,2 mm Durchmesser zugemischt. In zwei bis vier Millimetern hinter der Injektionszone befindet sich die Resonatorachse. Der Druck in der Reaktionskammer beträgt etwa 2 bis 4 mbar. Die notwendige Pumpleistung wurde durch zwei Rootspumpen (400 m³/h und 250 m³/h) und eine Vorpumpe (50 m³/h) in Serie erzielt; beim angegebenen Druck wurden 400 m³/h nominelle Saugleistung benötigt. Typische Durchflußraten liegen bei 10 Nl/h Schwefelhexafluorid, 350 Nl/h Wasserstoff, 700 Nl/h Helium und 20 Nl/h Helium zum Spülen von Spiegel und Brewsterfenster (dies entspricht: 0,12 mmol/s SF₆, 4,3 mmol/s H₂, 8,7 mmol/s He bzw. 0,25 mmol/s He).

Eine Kühlung der Reaktionskammer bewirkt keine wesentliche Verbesserung an Spektrum oder Ausgangsleistung; die Temperatur des Laserkörpers steigt auch ohne Kühlung nicht über 70 °C an.

Eine Verbesserung der Leistung des HF-Lasers wurde durch eine Erhöhung der eingesetzten Mikrowellenleistung auf 1200 W erzielt. Ein Magnetron ist an einen Wellenleiter angekoppelt (Abb. A2). Die Mikrowellenentladung

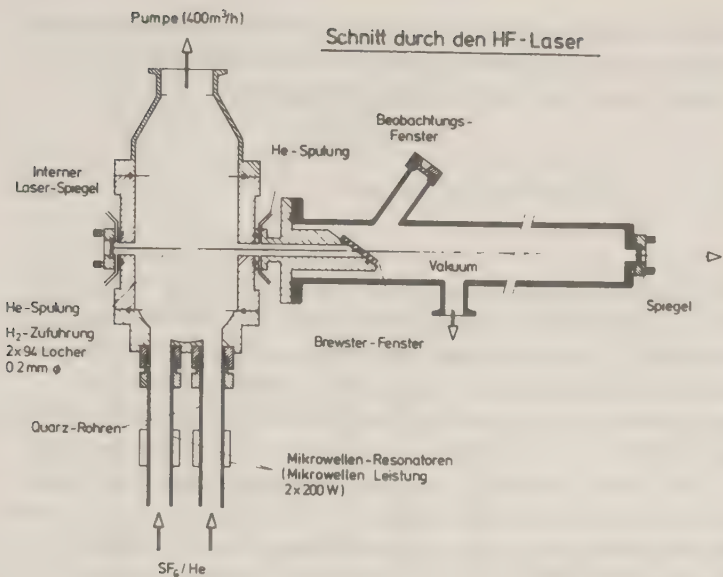


Abbildung A1: Schnitt durch den kontinuierlichen HF-Laser

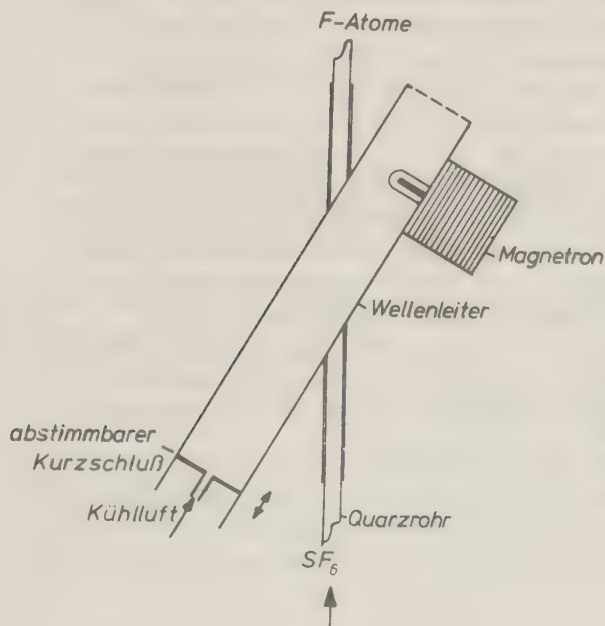


Abbildung A2:
Mikrowellenanre-
gung für den
HF-Laser mit
1,2 kW-Magnetron

brennt in einem schräg durch den Wellenleiter gesteckten Quarzrohr. Zur Anpassung des Wellenwiderstands der Entladung dient ein abstimmbarer Kurzschluß.

c) Eigenschaften des Lasers

Die Laseremission, insbesondere die spektrale Verteilung, ist wesentlich von den Eigenschaften der Mikrowellenentladung, der Gaszusammensetzung und dem Betriebsdruck abhängig. Abbildung A3 zeigt ein typisches Spektrum des HF-Lasers bei einer eingestrahnten Mikrowellenleistung von 1200 W. Die Gesamtleistung über alle Linien beträgt 5,5 W. Durch Variation der Gaszusammensetzung läßt sich der Schwerpunkt des Spektrums in einer Bande nach höheren oder niedrigeren Rotationsquantenzahlen verschieben. Die gleiche Wirkung läßt sich durch Fehlanpassung der Mikrowellenresonatoren bzw. des Wellenleiters erreichen. Dies deutet darauf hin, daß hierdurch die Temperatur des Gasgemisches in der Reaktionszone variiert wird. Bei einer Mikrowellenleistung von 400 W reduziert sich die Gesamtleistung des HF-Lasers auf 1,5 W. Durch stark vergrößerte Pumpenkapazität ($1600 \text{ m}^3/\text{h}$) steigt die Ausgangsleistung auf 2,1 W. Unter diesen Bedingungen konnten auch Linien des dritten Vibrationszustands (3P4, 3P5) beobachtet werden. Höhere Strömungsgeschwindigkeit und niedrigerer Druck im Strömungskanal reduzieren die Rekombination der Fluoratome und die Stoßdesaktivierung des in der Reaktionszone gebildeten angeregten Fluorwasserstoffs, so daß eine höhere Besetzungsinversion erreicht wird. Zusätzlich wird die initial durch die chemische Reaktion erzeugte Besetzung in $v = 3$ für die Laseremission wirksam.

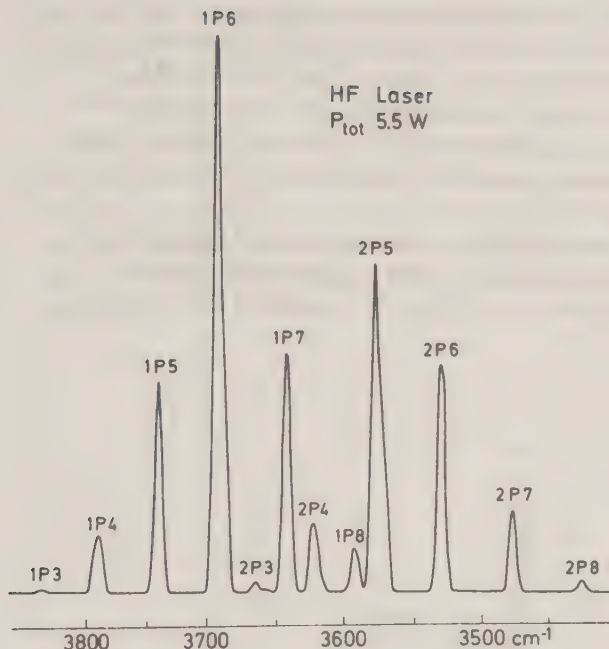


Abbildung A3:
Spektrum des
kontinuierli-
chen HF-Lasers

d) Betrieb als DF- und HCl-Laser

Der aufgebaute Strömungsreaktor ermöglicht es, weitere Reaktionen durchzuführen, mit denen andere chemische Laser verwirklicht werden können.

Der Austausch des Wasserstoffs gegen Deuterium liefert die Reaktion:



Die Werte für die Aktivierungsenergie $E_A = 5 \text{ kJ/mol}$ und die Reaktionsenthalpie $-\Delta H = 128,2 \text{ kJ/mol}$ erlauben eine Anregung bis ins vierte Vibrationsniveau.

Die Übergänge des DF-Moleküls liegen im Wellenlängen-

bereich von 3,6 bis 4 μm . Die Resonatorspiegel des DF-Lasers müssen entsprechende Bedampfungen aufweisen. Infolge der geringeren Verstärkung der DF-Übergänge wurde eine geringere Transmission des Auskoppelspiegels gewählt. Die sonstigen Betriebsbedingungen können jedoch beibehalten werden; anstelle von Wasserstoff wird Deuterium eingesetzt.

Das Spektrum des DF-Lasers, das mit einem Auskopplungsgrad von 4 Prozent erzielt wurde, zeigt Abbildung A4. Die Ausgangsleistung bei einer Mikrowellenleistung von 1200 W betrug 3 W.

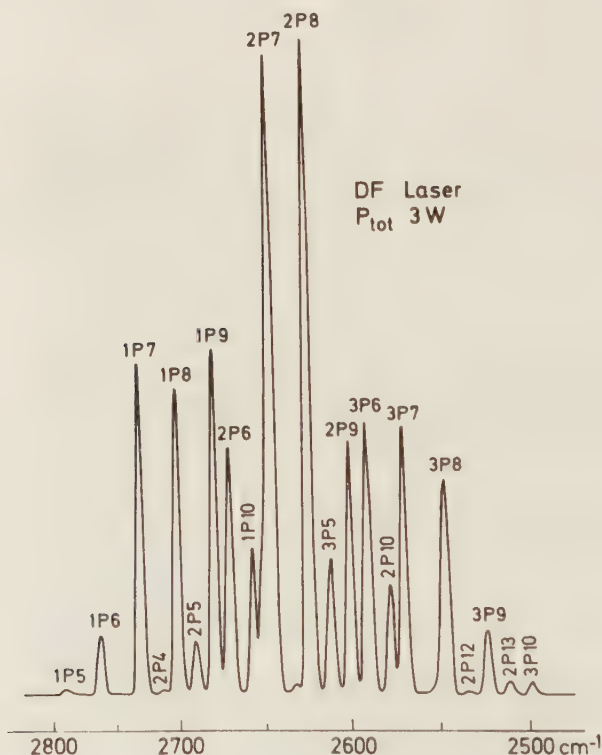


Abbildung A4:
Spektrum des
kontinuierli-
chen DF-Lasers

Bei weiteren Halogenwasserstoffreaktionen muß auf anderem Wege vorgegangen werden. Die Reaktion



ist nur für Fluor als Halogen X exotherm; andere Halogenwasserstoffe können so nicht in angeregten Zuständen erzeugt werden. Geht man jedoch von atomarem Wasserstoff aus, so sind prinzipiell auch HCl-, HBr- und HI-Laser möglich.

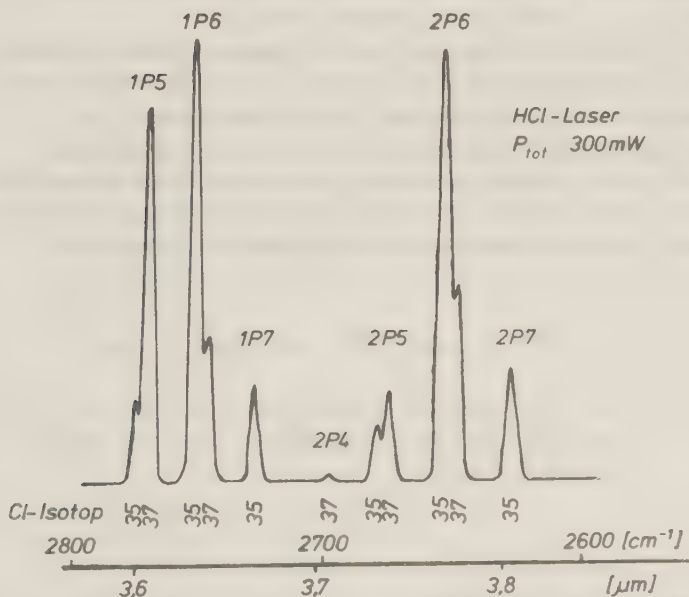


Abbildung A5: Spektrum des kontinuierlichen HCl-Lasers

Die Reaktion



mit der Aktivierungsenergie $E_A = 10,6 \text{ kJ/mol}$ und der Reaktionsenthalpie $-\Delta H = 189,6 \text{ kJ/mol}$ führt zur Besetzungsinversion und läßt sich somit als Pumpreaktion für den HCl-Laser ausnutzen. Dem Trägergas Helium wird Wasserstoff beigemischt, die Mikrowellenentladung erzeugt atomaren Wasserstoff. Molekulares Chlor wird durch die Düsen transversal zum Strömungskanal eingelassen.

Abbildung A5 zeigt das erzielte Spektrum bei 1200 W Mikrowellenleistung; die Gesamtleistung des Lasers betrug 300 mW. Als Resonatorspiegel dienten die Spiegel des DF-Lasers; eine Optimierung des Resonators für den HCl-Bereich ist nicht durchgeführt worden.

Die Doppellinien des HCl-Lasers stammen von den verschiedenen Chlorisotopen. Cl^{35} und Cl^{37} sind im natürlichen Gemisch etwa im Verhältnis 3 zu 1 enthalten.

Bei niedriger Verstärkung sollten nur die Linien des häufigsten Isotops auftreten; die beobachtete Intensitätsverteilung deutet eine verschiedene Besetzungsverteilung oder Rotationstemperatur der beiden HCl-Isotope an.

Literaturverzeichnis

- 1 K. W. Rothe, U. Brinkmann, H. Walther,
Appl. Phys. 3, 115 (1974)
- 2 M. C. W. Sandford, A. J. Gibson,
J. Atmosph. Terr. Phys. 32, 1423 (1970)
- 3 VDI Richtlinie 2470, VDI Handbuch: Reinhaltung der
Luft, VDI-Verlag, Düsseldorf (1975)
- 4 E. D. Hinkley: Laser Monitoring of the Atmosphere
Springer Verlag, Berlin (1976)
- 5 K. W. Rothe, Dissertation, Bonn (1975)
- 6 J. N. Howard, Atmospheric Absorption in: S. L. Valley:
Handbook of Geophysics and Space Environments,
McGraw-Hill, New York (1965)
- 7 K. W. Rothe, U. Brinkmann, H. Walther,
Appl. Phys. 4, 181 (1974)
- 8 J. Kuhl, H. Spitschan, Opt. Comm. 13, 6 (1975)
- 9 D. Perner, D. H. Ehhalt, H. W. Pätz, U. Platt, E. P.
Röth, A. Volz, Geoph. Res. Lett. 3, 466, (1976)
- 10 W. B. Grant, R. D. Hake jr.,
J. Appl. Phys. 46, 3019 (1975)
- 11 K. W. Rothe, H. Walther, Conference on the Application
of Laser Spectroscopy, Opt. Soc. Am., Anaheim,
California, March 1975

- 12 J. Stoer: Einführung in die Numerische Mathematik I
Springer Verlag, Berlin (1973)
- 13 J. Stoer, R. Bulirsch: Einführung in die Numerische
Mathematik II, Springer Verlag, Berlin (1973)
- 14 E. D. Hinkley, K. W. Nill, F. A. Blum: Infrared
Spectroscopy with Tunable Lasers in H. Walther:
Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules
Springer Verlag, Berlin (1976)
- 15 R. S. Eng, A. R. Calawa, T. C. Harman, P. L. Kelley,
A. Javan, Appl. Phys. Lett. 21, 303 (1972)
- 16 R. A. McClatchey, W. S. Benedict, S. A. Clough,
D. E. Burch, R. F. Calfee, K. Fox, L. S. Rothman,
J. S. Garing, AFRCL Atmospheric Absorption Line
Parameters Compilation, AFRCL-TR-73-0096, ERP 434 (1973)
- 17 D. E. Burch, D. A. Grvvnak, J. D. Pembroke,
Investigation of the Absorption of Infrared Radiation
by Atmospheric Gases: Water, Nitrogen, Nitrous Oxide,
AFRCL-71-0124 (1971)
- 18 E. R. Murray, R. D. Hake jr., J. E. van der Laan,
J. G. Hawley, Appl. Phys. Lett. 28, 542 (1976)
- 19 J. Shewchum, B. K. Garside, E. A. Ballik, C. C. Y.
Kwam, M. M. Elsherbiny, G. Hogenkamp, A. Kazandjian,
Appl. Opt. 15, 340 (1976)
- 20 R. R. Patty, G. M. Russwurm, W. A. McClenny, D. R.
Morgan, Appl. Opt. 13, 2850 (1974)
- 21 B. D. Green, J. I. Steinfeld, Appl. Opt. 15, 1688 (1976)

- 22 J. Spencer, G. C. Denault, H. H. Takimoto,
Appl. Opt. 13, 2855 (1974)
- 23 D. O. Hummel, Scholl: Atlas der Kunststoffanalyse,
Carl Hanser Verlag, München (1968)
- 24 Infrared Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc.
Philadelphia, Penns.
- 25 Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)
Carl Heymanns Verlag, Köln (1974)
- 26 VDI Richtlinie 2306, VDI Handbuch: Reinhaltung der
Luft, VDI-Verlag, Düsseldorf (1975)
- 27 D. Henschler: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe
Verlag Chemie, Weinheim (1977)
- 28 P. Kirchner, Staatsexamensarbeit, Köln (1976)
- 29 O. L. Gilbert, Environm. Poll. 8, 113 (1975)
- 30 F. I. Shimabukuro, S. R. King, T. S. Hartwick,
E. E. Reber, D. J. Spencer, Appl. Opt. 15, 1115 (1976)
- 31 A. Goldman, S. C. Schmidt, J. R. Riter, R. M. Blunt,
J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 14, 299 (1974)
- 32 D. F. Smith, Spectrochimica Acta 12, 224 (1958)
- 33 J. J. Hinchin, J. Opt. Soc. Am. 64, 1162 (1974)
- 34 P. Varanisi, S. K. Sarangi, G. D. T. Teiwani,
J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 12, 857 (1972)

- 35 Emissionskataster Köln, TÜV-Verlag Rheinland,
Köln (1972)
- 36 W. Baumer, K. W. Rothe, H. Walther, in Vorbereitung
- 37 R. W. F. Gross, J. F. Bott: Handbook of Chemical
Lasers, J. Wiley & Sons, New York (1976)
- 38 R. R. Stephens, T. A. Cool, Rev. Sci. Instr. 42,
1489 (1971)
- 39 J. Wanner, IEEE J. Quant. Electr. 11, 706 (1975)
- 40 C. H. Bair, F. Allario, Appl. Opt 16, 97 (1977)
- 41 K. W. Rothe, H. Walther, Remote Sensing Using
Tunable Lasers in: A. Mooradian, T. Jaeger,
P. Stokseth: Tunable Lasers and Applications,
Proceedings of the Loen Conference, Norwav, 1976
Springer Verlag, Berlin (1976)

Abbildungen

1	Entwicklung vom bistatischen zum monostatischen System	5
2	Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit vom Eigendruck	16
3	Absorption der Atmosphäre	18
4	Absorptionsquerschnitt von Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in der Umgebung der 1P3 HF-Laserlinie	19
5	Absorptionsquerschnitt von Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in der Umgebung der 1P4 HF-Laserlinie	20
6	Absorptionsquerschnitt von Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in der Umgebung der 1P5 HF-Laserlinie	20
7	Spektrum des CO ₂ -TEA-Lasers	23
8	Spektrum des CO-TEA-Lasers	24
9	Spektrum des gepulsten HF-Lasers	25
10	Spektrum des gepulsten DF-Lasers	25
11	Anordnung zur Messung von Absorptionsquerschnitten mit dem TEA-Laser	27
12	HF-Laserspektren nach Absorption	28
13	CO-Laserspektren nach Absorption	29
14	Eigendruckabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von NO ₂ bei der 2P8-Linie des DF-Lasers	33
15	Anordnung zur Bestimmung von Absorptionsquerschnitten mit dem kontinuierlichen Laser	37

16	Fremddruckabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von Wasser bei der 1P6-Linie des HF-Lasers	32
17	Ansicht der Meßkabine	42
18	Aufsicht auf die Meßstrecke über den Elektrolyseöfen	43
19	Schnitt durch den Luftaustritt der Ofenhalle mit Lage der Meßstrecke	43
20	Anordnung zur Messung der Fluorwasserstoffkonzentration in der Hallenabluft	44
21	Meßanordnung bei den Vergleichsmessungen	45
22	Messung der HF-Konzentration (10. 5. 76)	47
23	Messung der HF-Konzentration (11. 5. 76)	47
24	Messung der HF-Konzentration (24. 5. 76)	48
25	Messung der HF-Konzentration (26. 6. 76)	48
26	Messung der HF-Konzentration (20. 7. 76)	49
27	Messung der HF-Konzentration (21. 7. 76)	50
28	Messung der CO ₂ -Konzentration (21. 7. 76)	51
29	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 29. 7. 76, 15 ²⁹ Uhr	52
30	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 29. 7. 76, 16 ³⁵ Uhr	53
31	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 29. 7. 76, 17 ³³ Uhr	54

32	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 15 ⁰⁴ Uhr	54
33	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 15 ⁴⁵ Uhr	55
34	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 16 ²⁴ Uhr	55
35	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 17 ²⁵ Uhr	56
36	HF-Konzentration während der Vergleichsmessung am 11. 8. 76, 18 ²¹ Uhr	56
37	Ergebnisse der Vergleichsmessungen vom 11. 8. 76	57
38	Verbesserte Absorptionsapparatur mit dem kontinuierlichen Laser	61
39	Auswerteelektronik der verbesserten Apparatur	62
A1	Schnitt durch den kontinuierlichen HF-Laser	69
A2	Mikrowellenanregung für den HF-Laser mit 1,2-kW-Magnetron	69
A3	Spektrum des kontinuierlichen HF-Lasers	71
A4	Spektrum des kontinuierlichen DF-Lasers	72
A5	Spektrum des kontinuierlichen HCl-Lasers	73

Tabellen

1	Bedeutung der Faktoren in Gleichung (†) bei verschiedenen experimentellen Situationen	12
2	Mit dem HF-Laser nachweisbare Luftverunreinigungen	31
3	Mit dem DF-Laser nachweisbare Luftverunreinigungen	32
4	Mit dem CO-Laser nachweisbare Luftverunreinigungen	32
5	Absorptionsquerschnitte von H_2O , CO_2 und HF bei den HF-Laserlinien	39
6	Ergebnisse der Vergleichsmessungen	58

Diese Arbeit ist

am I. Physikalischen Institut der Universität Köln,
an der Sektion Physik der Ludwig-Maximilians-Universität
München,
bei der Projektgruppe für Laserforschung am Max-Planck-
Institut für Plasmaforschung in Garching sowie
bei den Vereinigten Aluminium-Werken in Norf bei Neuß
durchgeführt worden.

An allen Orten ist mir stets viel Unterstützung zuteil ge-
worden; ich schulde vielen meinen Dank. Daher sei zunächst
den im folgenden Ungenannten gedankt, die mir während dieser
Arbeit geholfen haben.

Für die Fertigung der Apparaturen gebührt mein Dank den
Werkstätten am I. Physikalischen Institut in Köln sowie
an der Sektion Physik der LMU München.

Die Durchführung der Feldmessungen wäre ohne das Entgegen-
kommen und die tatkräftige Unterstützung der Vereinigten
Aluminium-Werke nicht möglich gewesen.

Den VAW und der Landesanstalt für Immissions- und Boden-
nutzungsschutz, Essen, danke ich für die Durchführung der
chemischen Vergleichsmessungen.

Herrn P. Kirchner danke ich für seinen Einsatz im Aufbau
einer Laborapparatur und erste Messungen, die er im Rahmen
seiner Staatsexamensarbeit durchgeführt hat.

Ein sehr wertvoller Beitrag ist aus der Zusammenarbeit mit
der Projektgruppe für Laserforschung des MPI Garching ent-
standen; Herrn Dr. J. Wanner danke ich sehr für die Bereit-
stellung seiner Erfahrungen und die stete Hilfsbereitschaft
sowohl beim Aufbau des kontinuierlichen chemischen Lasers
als auch bei Problemen während des Betriebs.

Herrn Dipl.-Phys. G. Leuchs danke ich für seine Hilfe bei
den Absorptionsmessungen mit dem kontinuierlichen Laser.

Prof. Dr. H. Walther danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit durchführen zu können, für seine stete Anteilnahme, den Ansporn bei schwierigen Problemen und für viele anregende Diskussionen.

Herrn Dr. K. W. Rothe danke ich sehr herzlich; sein Rat und seine Hilfe in phvsikalischen Problemen, aber auch in persönlichen Dingen, haben mich von Anfang bis Ende dieser Arbeit begleitet.

Lebenslauf

Name: Alfred Tönnißen
Geburtsdatum: 3. März 1948
Geburtsort: Krefeld
Staatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Albert Tönnißen, Schreiner
Johanna Tönnißen, geb. Lüthy

Ausbildungsweg

1954 - 1958	Volksschule
1958 - 1966	Gymnasium
1967 - 1968	Grundwehrdienst
1968 - 1974	Physikstudium an der Universität Köln
Mai 1970	Vordiplom
Mai 1974	Diplom
1974 - 1975	Wissensch. Angestellter am I. Physikalischen Institut der Universität Köln
1976	Wissensch. Angestellter an der Sektion Physik der Ludwig-Maximilian-Universität München
ab 1977	Wissensch. Angestellter am Institut für atmo- sphärische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich

Dissertationsdruck
GmbH & Co. KG.

M. SCHADEL

86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str.9b · Tel. 0951/5 44 14